



Le champ proche optique. Théorie et applications

Daniel Courjon, Claudine Bainier

► To cite this version:

Daniel Courjon, Claudine Bainier. Le champ proche optique. Théorie et applications. Daniel Courjon, Claudine Bainier. Springer-Verlag France et France Télécom R&D, pp.1-344, 2001, Collection technique et scientifique des télécommunications, 2-287-59720-4. hal-00574699v2

HAL Id: hal-00574699

<https://hal.science/hal-00574699v2>

Submitted on 18 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Le champ proche optique

Théorie et applications

Editeurs :

Daniel Courjon et Claudine Bainier

Institut FEMTO-ST. *Département d'Optique.*

UMR 6174 CNRS . Université de Franche-Comté .

32 avenue de l'Observatoire, 25044 Besançon cedex, France *

www.femto-st.fr

Auteurs ** :

Jean-Marie Vigoureux	Laboratoire de Physique Moléculaire, UMR CNRS 6624, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon cedex.
Jean-Jacques Greffet Rémi Carminati	Laboratoire EM2C, UPR CNRS 288, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry cedex.
Daniel Van Labeke Michel Spajer	Laboratoire d'Optique P.-M. Duffieux, UMR CNRS 6603, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon cedex.
Christian Girard Gérard Colas des Francs	CEMES, 29 rue Jeanne Marvig, BP 4347, F-31055 Toulouse cedex 4, France.
Dominique Barchiesi Pascal Royer Pierre-Michel Adam Renaud Bachelot Hervé Wioland Gregory Wurtz	Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie BP 2060 F- 10010 Troyes cedex.
Frédérique de Fornel Laurent Salomon Lotfi Berguiga	Groupe Optique de Champ Proche, LPUB-UMR 5027, Université de Bourgogne, 9 av. A. Savary, BP 47870, 21078 Dijon cedex.
Pascal Falgayrettes Michel Castagné	CEM2, Univ. Montpellier 2, Place E. Bataillon, cc 083, 34095 Montpellier cedex 05.
Georges Lampel Nathalie Landraud Jacques Peretti Viatcheslav Safarov Claudine Hermann	Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, 91128 - Palaiseau cedex.
Philippe Bertrand	DGA, SPN/ST/LAS/GE, 8 Boulevard Victor, 75015 Paris.
Roland Duffait	Centre de Transfert des Microtechniques, 39 avenue de l'Observatoire, 25044 Besançon cedex.
Emmanuel Bigler	Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs, 32 avenue de l'Observatoire, 25044 Besançon cedex.
Khaled Karrai	Center for Nano-Science, sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität, D-80539 München, Germany.
Paul Tchénio Anne Débarre	Laboratoire Aimé Cotton, Bât 505, 91405 Orsay cedex.
Bernard Humbert	Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement, UMR 7564 CNRS-UHP Nancy I, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy.
Yong Chen	Laboratoire des Microstructures et de Microélectronique, CNRS, 196 avenue Henri Ravéra, 92225 Bagneux.
Yves Souche	Laboratoire Louis Néel - CNRS/UJF, BP 166, 38042 Grenoble cedex 9.
Michel Orrit	Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH), UMR 5798, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 - Talence cedex.

Collection technique et scientifique des télécommunications
Springer-Verlag France et France Télécom R&D, Paris, 2001
ISBN 2-287-59720-4

* adresse au moment du dépôt sur HAL

** affiliation au moment de la parution de l'ouvrage

Table des matières

0.1	À propos d'ondes évanescentes	19
0.1.1	Les propriétés de l'onde évanescente	20
0.1.2	Conséquences de ces caractéristiques	21
I	Théories et modélisations	23
1	Introduction aux concepts	29
1.1	Introduction	29
1.2	Propagation d'un faisceau	30
1.2.1	Position du problème	30
1.2.2	Formule de propagation du champ : spectre angulaire.	30
1.2.3	La propagation est un analyseur de spectre	32
1.2.4	La propagation est un filtre passe-bas de fréquences spatiales	33
1.3	Le principe de Huygens-Fresnel retrouvé	33
1.3.1	Introduction	33
1.3.2	Développement d'une onde sphérique en ondes planes	34
1.3.3	Le principe de Huygens-Fresnel	34
1.3.4	Approximation de champ lointain ou de Fraunhofer	34
1.4	Rayonnement en champ proche	35
1.4.1	Champ électrostatique dipolaire	35
1.4.2	Champ rayonné par un dipôle et limite électrostatique	36
1.4.3	Champ rayonné et champ diffusé	37
1.4.4	Singularité du tenseur de Green et champ local	38
1.4.5	Équation intégrale pour le champ électrique	39
2	Modélisation	41
2.1	Introduction	41
2.2	Détection de champs confinés	42
2.2.1	Position du problème	42
2.2.2	Application du théorème de réciprocité	42
2.2.3	Comment déterminer le champ réciproque?	44
2.2.4	Applications : effets de polarisation et réponse spectrale	45
2.3	Imagerie de structures diélectriques localisées	46
2.3.1	Position du problème	46
2.3.2	Application du théorème de réciprocité	49
2.3.3	Calcul du signal mesuré	50
2.3.4	Concept de réponse impulsionnelle : validité et utilité	50
2.3.5	Cas des microscopes sans ouverture	51
2.4	Conclusion	52

3 Méthode perturbative	55
3.1 Introduction	55
3.1.1 Utilisation de la méthode perturbative en champ lointain	55
3.1.2 Utilisation de la méthode perturbative en champ proche	56
3.2 Vocabulaire et notations	56
3.2.1 Coordonnées et différents vecteurs	56
3.2.2 Polarisation	56
3.2.3 Transformation de Fourier	57
3.3 Rappels théoriques	57
3.3.1 Équations de Maxwell	57
3.3.2 Ondes planes	58
3.4 Méthode de Rayleigh perturbative	58
3.4.1 Système de multicouches rugueuses	58
3.4.2 Développement de Rayleigh	59
3.4.3 Approximation de Rayleigh	60
3.4.4 Réflexion sur un réseau 1D	60
3.4.5 Diffraction par une surface 2D en polarisation quelconque	62
3.4.5.1 Champs réfléchi et transmis	63
3.4.5.2 Champs diffractés au premier ordre de perturbation	64
3.4.6 Diffraction par un système de multicouches rugueuses : cas général	64
3.5 Méthodes de perturbation	65
3.5.1 Équation de Lippman-Schwinger optique	65
3.5.2 Développement de Born optique. Approximation de Rayleigh-Gans	66
3.5.3 Application de l'approximation de Born à la diffraction par une interface peu rugueuse	66
3.6 Limite de validité	67
3.6.1 Validité de la méthode de Rayleigh	67
3.6.2 Validité du développement de perturbation	67
3.6.3 Validité du développement de perturbation limité à l'ordre un (approximation de Born)	68
3.6.4 Autre exemple de discussion de la limite de validité	68
3.7 Modèle de STOM	68
3.7.1 Principe du microscope tunnel optique	68
3.7.2 Modélisation	69
3.7.3 Calcul de l'intensité détectée	69
3.7.4 Discussion	70
3.7.5 Formation des images en STOM	70
3.7.5.1 Filtrage de propagation	70
3.7.5.2 Distance et résolution	71
3.7.6 Fonction de transfert et réponse impulsionnelle	71
3.7.7 Rappels	71
3.7.7.1 Quasi-réponse impulsionnelle	72
3.8 Mode émission	72
3.8.1 Principe du microscope tunnel optique inversé : I-STOM	72
3.8.2 Modélisation	73
3.8.2.1 Limite à grande distance d'un spectre d'ondes planes	73
3.8.2.2 Modélisation de la nano-source	74
3.8.3 Intensité détectée	74
3.9 Discussion	75
3.9.1 Terme spéculaire	75
3.9.2 Fonctionnement du I-STOM	75
3.9.2.1 Réciprocité du I-STOM et du STOM	75
3.10 Conclusion	75

4	Fonction de Green en optique champ proche	77
4.1	Introduction	77
4.2	Fonction de Green et équations de Maxwell	78
4.2.1	Notion de fonction de Green	78
4.2.2	L'équation de Lippmann–Schwinger en électromagnétisme	79
4.2.2.1	Équations de Maxwell et tenseur de Green	79
4.2.2.2	Forme explicite du tenseur de Green S_0	80
4.2.3	Modification de l'équation de Lippmann–Schwinger	82
4.2.3.1	Résolution approchée: approximations successives de Born	82
4.2.3.2	Résolution exacte par discrétisation en volume de la zone source	83
4.2.3.3	Résolution exacte basée sur l'équation de Dyson	84
4.3	Fonction de Green et théories microscopiques	84
4.4	Quelques applications	84
4.4.1	Densité d'états au voisinage d'un échantillon	85
4.4.2	Durée de vie d'un état de fluorescence	86
4.4.3	Cartographie du champ électromagnétique	86
4.4.4	Spectroscopie locale par détection de champ proche	87
5	Plasmons de surface et optique	89
5.1	Introduction	89
5.2	Modes propres	90
5.2.1	Interface plane entre un diélectrique de constante diélectrique réelle et un milieu non magnétique	90
5.2.2	Solution localisée au voisinage du plan xOy	91
5.2.3	Métal à constante diélectrique s'annulant pour la pulsation de plasma	92
5.2.4	Relation de dispersion du plasmon de surface	93
5.2.5	Propagation de l'énergie dans le mode plasmon de surface	94
5.2.6	Distances d'atténuation	94
5.3	Excitation optique des plasmons de surface	95
5.3.1	Divergence des coefficients de Fresnel	95
5.3.2	Milieux d'épaisseur finie, couplage par onde évanescente	96
5.3.3	Couplage par un réseau	98
5.3.4	Variation du champ dans l'épaisseur d'une couche mince métallique hors résonance et à la résonance	98
5.4	Résonance plasmon d'une sphère métallique	99
5.5	Quelques expériences de mise en évidence	99
6	La résolution en champ proche	101
6.1	Introduction	101
6.2	La résolution en microscopie classique	101
6.2.1	Critères de résolution	102
6.2.2	Réponse impulsionnelle, fonction de transfert	102
6.2.3	Superrésolution « classique »	104
6.3	Le champ proche optique, pourquoi?	105
6.4	Qualité des images	106
6.4.1	Qu'est-ce qu'une image champ proche optique?	106
6.4.1.1	Étude du bruit, transformée de Fourier	109
6.4.1.2	Analyse de Fourier	110
6.4.2	Résolution sur une portion de ligne	110
6.4.2.1	Spectrogrammes	110
6.4.2.2	Méthode temps-fréquence	111
6.4.2.3	Analyse par ondelettes	111
6.5	Conclusion	113

II	Expérimentation	115
7	Les microscopes optiques en champ proche	121
7.1	Généralités	121
7.2	Différents montages	123
7.2.1	Sondes utilisées	124
7.2.1.1	Sondes à ouverture	124
7.2.1.2	Sondes sans ouverture	124
7.2.2	Régulation de la distance sonde/échantillon	125
7.2.2.1	Principe général de régulation	125
7.2.2.2	Asservissement optique par onde évanescente	127
7.2.2.3	Asservissement à forces de cisaillement	127
7.2.3	Configurations expérimentales	129
7.2.3.1	SNOM à sonde à ouverture	130
7.2.3.2	SNOM à sonde sans ouverture	134
7.2.3.3	Sondes diffusantes semi-conductrices ou métalliques (sondes AFM et STM)	137
7.3	Conclusion	143
8	Sondes optiques	147
8.1	Généralités sur les sondes	147
8.1.1	Aperçu théorique	148
8.1.2	Métallisation et post-usinage	150
8.1.3	Sondes fluorescentes	151
8.1.4	Caractérisation des sondes	152
8.1.4.1	Comportement optique	152
8.1.4.2	Comportement thermique	152
8.2	Étirage séquentiel	153
8.2.1	L'étirage séquentiel à chaud	154
8.2.1.1	Le dispositif	154
8.2.1.2	Principe et mode opératoire	155
8.2.2	Attaque chimique en complément	156
8.2.2.1	Attaque isotrope de la pointe préformée	157
8.2.2.2	Calcul du temps d'attaque chimique d'une pointe préformée	158
8.2.2.3	Choix de la concentration de la solution de <i>HF</i>	159
8.2.3	Conclusion	159
8.3	Attaque chimique	161
8.3.1	Attaque « simple » en une étape	161
8.3.2	Attaque en plusieurs étapes	162
8.3.3	Attaque avec gaine	162
8.3.4	Caractérisation des pointes	163
8.3.5	Conclusion sur l'attaque chimique	163
8.4	Pointes microlevier sur <i>Si</i> et composés <i>III – V</i>	164
8.4.1	Le silicium	165
8.4.1.1	Généralités sur le micro-usinage du silicium	165
8.4.1.2	Réalisation de leviers	167
8.4.2	Matériaux <i>III – V</i> : gravure humide de l' <i>InP</i> et du <i>GaAs</i>	167
8.4.2.1	Compositions chimiques des solutions d'attaque de l' <i>InP</i> <100>	168
8.4.3	Profils obtenus	168
8.4.4	Dispositifs actifs	168
8.4.4.1	Détecteur sur levier	168
8.4.4.2	Guide optique intégré sur levier	168
8.5	Sondes en tungstène	168
8.5.1	Fabrication et installation	169

8.5.2	Utilisation en AFM	172
8.5.3	Performances en SNOM	174
8.5.4	Conclusion	175
9	Introduction à la piézoélectricité	177
9.1	Généralités	177
9.1.1	Historique	177
9.1.2	Approche cristallographique	178
9.1.3	La ferroélectricité	178
9.2	Équations de base de la piézoélectricité	180
9.2.1	Variables de la piézoélectricité	180
9.2.2	Caractéristiques piézoélectriques	180
9.2.2.1	Grandeurs mécaniques et électriques	180
9.2.2.2	Équations de la piézoélectricité	181
9.2.2.3	Remarque sur les symétries cristallines	181
9.2.3	Autres caractéristiques	182
9.3	Caractéristique dynamique	182
9.4	Exemples de matériaux piézoélectriques	184
9.5	Usage des matériaux piézo	184
9.5.1	Matériaux piézoélectriques comme dispositifs de balayage	185
9.5.1.1	Actionneur triaxe	186
9.5.1.2	Amélioration de la technique	186
9.5.1.3	Connexion des fils sur les électrodes	186
9.5.1.4	Compensation thermique	187
9.5.2	Matériaux piézoélectriques comme dispositifs vibrants	187
10	Détection des forces de friction	189
10.1	Introduction	189
10.2	Modèle de l'oscillateur	189
10.2.1	Constante de raideur statique d'un bras du diapason	190
10.2.2	Modes de courbure des bras du diapason	191
10.2.3	Modèle de l'oscillateur harmonique avec une masse effective	193
10.2.4	Pourquoi utiliser un diapason plutôt qu'un simple levier?	197
10.3	Le courant piézoélectrique	197
10.4	Détection et calibration du signal	199
10.5	Limites thermodynamiques à la détection de force	202
10.6	Détection des forces de friction et de cisaillement	204
10.7	Réponse de la boucle fermée	209
10.8	Conclusion	213
III	Exemples d'applications	215
11	Cartographie de champ	221
11.1	Généralités	221
11.1.1	Où l'on ne parle pas encore de sonde	221
11.1.2	Simulation simple	222
11.1.3	Présence de la sonde et régulation de sa position	223
11.2	Cartographie du champ proche sans asservissement	225
11.2.1	Cartographie à trois dimensions	225
11.2.2	Effet des propriétés de la sonde sur les images	226
11.3	Cartographie avec asservissement	227
11.3.1	Exemple de mesure d'échantillons plans	228
11.3.1.1	Microscope à micro-ouverture	228

11.3.1.2	Cas du microscope sans ouverture	228
11.3.2	Cartographie en 3 dimensions	229
11.4	Applications	229
11.4.1	Mesure spectroscopique	229
11.4.2	Plasmons	229
11.5	Cartographie des modes d'un guide	231
11.6	Discussion et conclusion	232
12	Spectroscopie moléculaire	237
12.1	Introduction	237
12.2	Le système moléculaire	238
12.2.1	La molécule libre	238
12.2.1.1	Niveaux d'énergie	238
12.2.1.2	Transitions radiatives	240
12.2.1.3	Largeur des raies	241
12.2.2	La molécule dans un milieu	241
12.2.2.1	Modifications des niveaux	241
12.2.2.2	Modification des largeurs de raies	241
12.3	Spectroscopie de molécules uniques	242
12.3.1	Motivations	242
12.3.2	Signal sur bruit et détection	243
12.3.3	Les mesures	245
12.3.3.1	Mesures à basse température	245
12.3.3.2	Mesures à température ambiante	247
12.4	Apports du champ proche	248
12.5	Conclusion	249
13	Spectrométries de vibrations moléculaires	253
13.1	Les vibrations moléculaires	253
13.1.1	Modes de vibration moléculaire	253
13.1.2	Paramètres physiques	254
13.1.3	Description quantique du vibreur diatomique	255
13.1.4	Molécules à plus de deux atomes	257
13.2	Interactions rayonnement-vibration moléculaire	258
13.2.1	Phénomènes d'absorption/émission et de diffusion	258
13.2.1.1	Absorption/émission	258
13.2.1.2	La diffusion de photons par les molécules	260
13.2.1.3	Champ rayonné à grande distance par un dipôle moléculaire vibrant	261
13.2.2	Apport de la mécanique quantique	262
13.2.3	Traitement quantique des vibrations moléculaires	263
13.2.3.1	Dépendance en fonction du temps dans l'approche dipolaire électrique	263
13.2.3.2	Spectroscopie optique non linéaire	264
13.3	Spectroscopie vibrationnelle	264
13.3.1	Description à l'aide du dipôle oscillant	264
13.3.2	Ondes évanescentes obtenues en réflexion totale	266
13.3.3	Spectroscopie non-linéaire	268
14	Semiconducteurs nanostructurés	269
14.1	Technologie de fabrication	269
14.1.1	Croissance épitaxiale	269
14.1.2	Nanolithographie	270
14.1.3	Auto-organisation	270
14.2	Propriétés électroniques et optiques	270
14.2.1	Semiconducteurs massifs	270

14.2.2 Réponse optique	271
14.2.3 Semiconducteurs nanostructurés	273
14.3 Spectroscopie optique conventionnelle	274
14.3.1 Transmission, réflexion, luminescence, et photoconductivité	274
14.3.2 Polarisation, intensité, temps, et modulation externe	275
14.4 Spectroscopie optique locale	276
14.4.1 Spectroscopie locale en champ lointain	276
14.4.2 Intérêts du champ proche	276
14.4.3 Spectroscopie des puits, des fils et des boîtes quantiques	277
14.4.4 Spectroscopie des structures jonction p-i-n et diodes lasers	278
14.4.5 Autres exemples d'application	280
14.5 Conclusion et perspectives	280
15 Magnéto-optique et champ proche	283
15.1 Introduction	283
15.2 Notions de magnétisme	283
15.3 Intérêt de la magnéto-optique en champ proche	284
15.3.1 Au laboratoire	284
15.3.2 Au niveau des applications	285
15.4 Magnéto-optique en champ lointain	286
15.4.1 Configurations et caractéristiques des différents effets	286
15.4.2 Propagation des ondes dans un milieu ferromagnétique	287
15.5 Association champ proche optique et magnétisme	289
15.6 Microscopies sensibles au magnétisme	291
15.7 Conclusion	292
16 Lithographie	295
16.1 Contexte, principe et motivations	295
16.2 Méthodes d'illumination locale en champ proche	297
16.3 Principales expériences et matériaux utilisés	299
16.3.1 Polymères photosensibles	299
16.3.1.1 Utilisation de résines positives en LOP	300
16.3.1.2 Utilisation de résines négatives en LOP	303
16.3.2 Semiconducteurs passivés à l'hydrogène	306
16.3.2.1 Silicium passivé utilisé en LOP	306
16.3.2.2 Germanium passivé utilisé en LOP	307
16.3.3 Métaux	308
16.3.3.1 Or	308
16.3.3.2 Chrome	309
16.3.4 Cristaux organiques	310
16.3.5 Matériaux à changement de phase	311
16.3.6 Cristaux liquides	312
16.3.7 Matériaux photochromiques	313
16.3.8 Matériaux magnétiques et ferro-électriques	313
16.4 Conclusion	315

Liste et références des auteurs de l'ouvrage

P.-M. ADAM

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie - BP 2060, F-10010 Troyes cedex.

RENAUD BACHELOT

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie - BP 2060, F-10010 Troyes cedex.
Mél : renaud.bachelot@univ-troyes.fr

DOMINIQUE BARCHIESI

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie - BP 2060, F-10010 Troyes cedex.
Mél : dominique.barchiesi@univ-troyes.fr

LOTFI BERGUIGA

Groupe Optique de Champ Proche, LPUB-UMR 5027
9, av. A. Savary, BP 47870, 21078 Dijon cedex.

PHILIPPE BERTRAND

DGA, SPN/ST/LAS/GE, 8 Boulevard Victor, 75015 Paris.

EMMANUEL BIGLER

Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs, 32 avenue de l'Observatoire, 25044 Besançon cedex.
Mél : bigler@univ-fcomte.fr

RÉMI CARMINATI

Laboratoire EM2C, UPR CNRS 288, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry cedex.
Mél : remi@em2c.ecp.fr

MICHEL CASTAGNÉ

CEM2, Univ. Montpellier 2, Place E. Bataillon, cc 083, 34095 Montpellier cedex 05.
Mél : castagne@cem2.univ-montp2.fr

YONG CHEN

Laboratoire des Microstructures et de Microélectronique, CNRS, 196 avenue Henri Ravéra, 92225 Bagneux.
Mél : yong.chen@l2m.cnrs.fr

GÉRARD COLAS DES FRANCS

CEMES, 29 rue Jeanne Marvig, BP 4347, F-31055 Toulouse cedex 4.
Mél : colas@cemes.fr

ANNE DÉBARRE

Laboratoire Aimé Cotton, Bât 505, 91405 Orsay cedex.
Mél : anne.debarre@lac.u-psud.fr

FRÉDÉRIQUE DE FORNEL

Groupe Optique de Champ Proche, LPUB-UMR 5027
9, av. A. Savary, BP 47870, 21078 Dijon cedex.
Mél : ffornel@u-bourgogne.fr

ROLAND DUFFAIT

Centre de Transfert des Microtechniques, avenue de l'Observatoire, 25044 Besançon cedex.

PASCAL FALGAYRETTES

CEM2, Univ. Montpellier 2, Place E. Bataillon, cc 083, 34095 Montpellier cedex 05.
Mél : falgay@cem2.univ-montp2.fr

CHRISTIAN GIRARD

CEMES, 29 rue Jeanne Marvig, BP 4347, F-31055 Toulouse cedex 4, France.
Mél : girard@cemes.fr

JEAN-JACQUES GREFFET

Laboratoire EM2C, UPR CNRS 288, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92295
Châtenay-Malabry cedex, France.
Mél : greffet@em2c.ecp.fr

CLAUDINE HERMANN

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, UMR CNRS 7634, Ecole Polytechnique, 91128
Palaiseau.
Mél : claudine.hermann@polytechnique.fr

BERNARD HUMBERT

Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement, UMR 7564 CNRS-UHP Nancy I, 405 rue
de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy.
Mél : humbert@lcpe.cnrs-nancy.fr

KHALED KARRAÏ

Center for Nano-Science, sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität, D-80539 Mün-
chen, Germany.
Mél : khaled.karraï@physik.uni-muenchen.de

GEORGES LAMPEL

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau cedex.
Mél : georges.lampel@polytechnique.fr

NATHALIE LANDRAUD

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, 91128 - Palaiseau cedex.

MICHEL ORRIT

Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH), UMR 5798, Université de Bor-
deaux I, 351 cours de la Libération, 33405 - Talence cedex.
Mél : orrit@yak.cpmoh.u-bordeaux.fr

JACQUES PERETTI

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, 91128 - Palaiseau cedex.
Mél : jacques.peretti@polytechnique.fr

PASCAL ROYER

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie - BP 2060, F-10010 Troyes cedex.
Mél : royer@univ-troyes.fr

V. I. SAFAROV

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, 91128 - Palaiseau cedex.

LAURENT SALOMON

Groupe Optique de Champ Proche, LPUB-UMR 5027
9, av. A. Savary, BP 47870, 21078 Dijon cedex.

MICHEL SPAJER

Laboratoire d'Optique P.-M. Duffieux, UMR CNRS 6603, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon cedex.
Mél : michel.spajer@univ-fcomte.fr

YVES SOUCHE

Laboratoire Louis Néel-CNRS/UJF, BP 166, 38042 Grenoble cedex 9.
Mél : souche@labs.polycnrs-gre.fr

PAUL TCHÉNIO

Laboratoire Aimé Cotton, Bât 505, 91405 Orsay cedex.
Mél : paul.tchenio@lac.u-psud.fr

DANIEL VAN LABEKE

Laboratoire d'Optique P.-M. Duffieux, UMR CNRS 6603, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon cedex.
Mél : daniel.vanlabeke@univ-fcomte.fr

JEAN-MARIE VIGOUREUX

Laboratoire de Physique Moléculaire, UMR CNRS 6624, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon cedex.
Mél : jean-marie.vigoureux@univ-fcomte.fr

H. WIOLAND

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie - BP 2060, F-10010 Troyes cedex.

G. WURTZ

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie - BP 2060, F-10010 Troyes cedex.

Remerciements

chapitre 2 RÉMI CARMINATI tient à remercier JUAN-ANTONIO PORTO, JULIAN WALFORD et JEAN-JACQUES GREFFET, les résultats présentés étant le fruit de leur collaboration. Il remercie particulièrement LIONEL AIGOUY qui a fourni les figures 2.4, 2.5 et 2.6.

chapitre 3 DANIEL VAN LABEKE tient particulièrement à remercier JEAN-MARIE VIGOUREUX qui d'une part, lui a fait découvrir, il y de nombreuses années, les "merveilles" de l'onde évanescente et d'autre part, avec DANIEL COURJON a rendu possible sa participation à l'aventure de l'optique en champ proche à Besançon. Il tient également à signaler la collaboration amicale et fructueuse avec DOMINIQUE BARCHIESI et FADI BAÏDA.

chapitre 4 CHRISTIAN GIRARD et GÉRARD COLAS DES FRANCS remercient vivement tous les collègues et amis opticiens du champ proche. Ces remerciements s'adressent plus particulièrement à l'équipe bisontine de DANIEL COURJON et DANIEL VAN LABEKE, ainsi qu'à toute l'équipe dijonnaise rassemblée autour de JEAN-PIERRE GOUDONNET, ALAIN DEREUX et JEAN-CLAUDE WEEBER.

chapitre 5 CLAUDINE HERMANN remercie J. PERETTI pour son aide constante autour de la mise au point de ce cours, et V.A. KOSOBUKIN pour un séminaire très éclairant sur ce sujet.

chapitre 7 PASCAL ROYER, P.-M. ADAM, R. BACHELOT, H. WIOLAND ET G. WURTZ remercient R. DETRUCHE pour sa participation à la réalisation des illustrations.

chapitre 10 KHALED KARRAÏ est particulièrement reconnaissant envers ROBERT D. GROBER, INGO TIEMANN, DIRK HAFT et STEPHAN MANUS pour les discussions plaisantes et fructueuses qu'ils ont échangées. Une partie de ce travail a été soutenue par le programme de recherche bavarois « Neuwerkstoffe »

chapitre 13 BERNARD HUMBERT remercie amicalement ANDRÉ BURNEAU, qui lui a fait découvrir les spectrométries de vibration il y a 11 ans et qui a initié cette approche spectrale du champ proche en 1995. Merci également à DANIEL COURJON et MICHEL SPAJER d'avoir fait découvrir l'optique du champ proche à l'auteur de ces mots ainsi qu'à JÉRÔME GRAUSEM qui a pu ainsi conduire un travail expérimental innovant lors de sa thèse, défendue en 1998.

Prologue

Ce livre est le résultat d'une collaboration d'une dizaine d'années entre plusieurs des auteurs, collaboration née dans le cadre du programme ULTIMATECH du CNRS. À travers ce programme, de nombreux liens s'étaient tissés entre les membres de la communauté des opticiens du champ proche en France. La création d'un GROUPEMENT DE RECHERCHE CNRS sur le sujet allait permettre de renforcer ces liens qui se concrétisèrent par l'organisation d'une École Thématique qui s'est tenue en mars 2000 à la Londe les Maures (Var). Cette école qui a accueilli une centaine de participants nous a permis de faire le point sur l'état de l'art dans ce nouveau domaine grâce à une série de cours portant autant sur la théorie que sur l'expérience. La qualité des interventions et des photocopies fournis aux participants nous ont convaincus qu'une compilation fournirait un outil pour le chercheur et l'ingénieur qu'il soit jeune ou confirmé. Cette compilation couvre une grande partie des domaines d'intérêt du champ proche, allant de la théorie à l'application. Le contenu est écrit par des chercheurs et enseignants chercheurs travaillant dans le domaine depuis de nombreuses années. Comme de nombreux champs de recherche en émergence, le champ proche optique souffre encore aujourd'hui de nombreuses carences et incertitudes tant au niveau de la théorie que de l'application. L'expérience accumulée par les auteurs de ce livre n'en est que plus précieuse et nous l'espérons, sera appréciée des nouvelles générations de microscopistes en champ proche.

Comme le lecteur le constatera au long de ce livre, si l'on retrouve les individualités de chacun des intervenants, nous avons cependant tenté d'assurer, dans la mesure du possible, une certaine cohérence au niveau de la présentation et des systèmes d'unités. Cette même cohérence a été en grande partie assurée au niveau des symboles mathématiques et physiques utilisés. Il y a toutefois des exceptions. Si les quantités vectorielles ont été systématiquement représentées au moyen d'une casse grasse comme $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ au lieu de $\vec{E}_0(\vec{r}, \vec{r}')$, par contre, les fonctions dyadiques ont été, suivant les auteurs, symbolisées sous la forme \mathcal{G} , $\vec{\mathcal{G}}$ ou encore \bar{G} . Il en est de même des symboles utilisés pour représenter les quantités que sont les gradients, divergences, rotationnels, etc.

Enfin, chaque chapitre devant être utilisable de manière autonome, une table des matières partielle leur a été systématiquement associée. Quant à la bibliographie qui regroupe plus de 530 références, celle-ci a été globalement regroupée à la fin de l'ouvrage par souci de concision.

En conclusion, si notre participation à cette œuvre collective a été un réel moment de plaisir pour nous, nous ne sommes en aucune manière les auteurs des textes qui composent cet ouvrage, nous en sommes simplement les coordinateurs à travers notre rôle dans la remise en forme du texte, d'une partie des équations et de la base bibliographique, et enfin dans l'adaptation graphique d'un très grand nombre de figures, courbes et photographies qui illustrent cet ouvrage.

Daniel Courjon

&

Claudine Bainier

Préface

par Jean-Marie Vigoureux

0.1 À propos d'ondes évanescentes

Il eût été possible de consacrer exclusivement cette introduction à un historique général de la microscopie à champ proche. Ce type de microscopie devant remplir la quasi totalité de notre temps, il nous a semblé plus judicieux, et peut être plus instructif, de prendre le problème autrement en nous plaçant dans le cadre plus général des ondes évanescentes, élément clé dans la compréhension des mécanismes intervenant en champ proche. D'autres approches du problème peuvent bien entendu être envisagées, le rayonnement du champ avec les trois termes du rayonnement dipolaire est une voie particulièrement pédagogique qui sera traitée dans le chapitre 1.

L'expérience de la réflexion totale frustrée de Newton est assez connue pour ne pas avoir à la détailler ici. En quelques mots, Newton envoie un faisceau de lumière blanche sur un prisme selon une incidence correspondant à la réflexion totale. En posant sur la face du prisme une lentille de même indice, il s'aperçoit qu'autour du point de contact, une partie de la lumière, jusqu'alors totalement réfléchie, est transmise, via la lentille, dans le second milieu : sans qu'il y ait contact, la réflexion de la lumière se trouve empêchée, ou, suivant les termes qui seront consacrés par l'histoire, la réflexion totale est « frustrée ». En observant mieux le phénomène, il remarque alors que la tache correspondant au faisceau transmis est irisée de rouge sur son bord extérieur. Cette zone périphérique de la tache correspond aux endroits où la distance entre la lentille et le prisme est la plus grande montrant ainsi que cette frustration de la réflexion totale n'est pas identique pour toutes les couleurs, mais plus aisée pour le rouge que pour le bleu. Newton, qui ne parle évidemment pas de longueurs d'ondes, puisque sa description de la lumière est purement corpusculaire, interprète ce phénomène en pensant qu'à la réflexion totale, les particules lumineuses sortent du premier milieu puis font demi-tour pour y retourner. Parmi elles, les particules correspondant au bleu pénètrent un peu moins profondément que celles correspondant au rouge de sorte que ces dernières, seules, peuvent, atteindre les parties de la lentille les plus éloignées. Nous savons maintenant que la théorie ondulatoire de la lumière rend parfaitement compte du phénomène : une onde est mathématiquement définie dans tout l'espace ; elle ne peut donc être non nulle d'un côté d'un dioptré sans l'être de l'autre côté et ceci indépendamment de ses possibilités de propagation dans la direction perpendiculaire au dioptré.

- Si l'onde peut se propager dans le second milieu dans cette direction, nous avons l'onde transmise habituelle ;
- si l'onde ne peut se propager dans cette direction, nous avons l'onde évanescente, dont l'amplitude décroît exponentiellement avec la distance à la surface. Dans ce dernier cas, cependant, les conditions de continuité de l'onde doivent bien sûr être à nouveau vérifiées si l'on approche un second dioptré (la lentille dans le cas de l'expérience de Newton) : l'amplitude du champ ne peut être nulle sur la surface « extérieure » de la lentille sans l'être sur la surface « intérieure ». Lorsque la lentille entre dans l'onde évanescente, le champ à l'intérieur de celle-ci ne peut donc être rigoureusement nul et peut en conséquence donner lieu à une onde transmise progressive : c'est la réflexion totale « frustrée ». On remarquera l'analogie de ce processus avec l'effet tunnel quantique.

0.1.1 Les propriétés de l'onde évanescence

Comme toute onde, l'onde évanescence est définie par sa polarisation, son vecteur d'onde et son amplitude.

Dans le cas d'une onde *TE* la polarisation de l'onde évanescence ne présente aucune particularité par rapport à celle d'une onde progressive ordinaire. Dans le cas d'une onde *TM* il n'en est plus de même. Plaçons nous par exemple dans le trièdre $Oxyz$, l'axe Oz étant perpendiculaire au dioptré et notons l'angle d'incidence θ_1 . Le plan Oxz étant le plan d'incidence, la polarisation du champ *TM* incident s'écrit dans ce cas :

$$\mathbf{e}^I = (-\cos\theta_1, 0, \sin\theta_1) . \quad (1)$$

Si l'on note n_1 l'indice du premier milieu et $n_2 = 1$ celui du second, les relations de Snell-Descartes nous permettent d'écrire les composantes du vecteur polarisation de l'onde transmise dans le second milieu, soit

$$\mathbf{e}^T = \left(-\cos\theta_2 = \sqrt{1 - n_1^2 \sin^2\theta_1}, 0, n_1 \sin\theta_1 \right) . \quad (2)$$

Quand le radical sous la racine est négatif, l'onde transmise est évanescence et son vecteur polarisation s'écrit :

$$\mathbf{e}^T = \left(-j\sqrt{n_1^2 \sin^2\theta_1 - 1}, 0, n_1 \sin\theta_1 \right) . \quad (3)$$

Ce résultat exprime la particularité de la polarisation de l'onde évanescence dans ce cas particulier de polarisation (*TM*) : bien que la partie incidente de l'onde soit polarisée rectilignement, la polarisation de sa partie transmise est :

- de structure elliptique (puisque les deux composantes sont alors déphasées l'une par rapport à l'autre) ;
- l'ellipse tournant non pas dans un plan perpendiculaire au vecteur d'onde comme dans le cas usuel, mais dans le plan d'incidence Oxz .

Cette remarque a son importance en particulier lorsqu'en spectroscopie infra rouge (*ATR*) il s'agit d'interpréter des spectres.

Des considérations analogues peuvent s'appliquer au vecteur d'onde dont les composantes s'écrivent, dans la partie incidente de l'onde

$$\mathbf{k}^I = [(\omega/c) \sin\theta_1, 0, (\omega/c) \cos\theta_1] \quad (4)$$

et dans la partie transmise :

$$\mathbf{k}^T = \left[(\omega/c) \sin\theta_2 = (\omega/c) n_1 \sin\theta_1, 0, (\omega/c) \cos\theta_2 = (\omega/c) \sqrt{1 - n_1^2 \sin^2\theta_1} \right] . \quad (5)$$

Comme précédemment, ces composantes deviennent dans le cas d'une onde évanescence (c'est-à-dire lorsque $n_1 \sin\theta_1 > 1$)

$$\mathbf{k}^T = \left[(\omega/c) n_1 \sin\theta_1, 0, j(\omega/c) \sqrt{n_1^2 \sin^2\theta_1 - 1} \right] . \quad (6)$$

Le caractère remarquable de ce vecteur d'onde de l'onde évanescence est :

- d'être complexe ;
- d'avoir une composante imaginaire pure suivant Oz , ce qui se traduira par une décroissance exponentielle de l'amplitude de l'onde transmise en fonction de la distance au dioptré ;
- d'avoir une composante suivant Ox anormalement grande puisque nous avons pour cette composante $k_x > \omega/c$ alors que dans une onde progressive ordinaire une composante du vecteur d'onde est au mieux égale à ω/c . Notons toutefois que dans tous les cas $\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = \omega^2/c^2$.

0.1.2 Quelques conséquences de ces caractéristiques inhabituelles

Ces expressions de la polarisation et du vecteur d'onde de l'onde évanescente sont tout à fait inhabituelles. Des expériences précises les ont vérifiées il y a maintenant une vingtaine d'années à la fois dans le domaine optique et dans le domaine centimétrique. La question se pose toutefois de savoir quelles vont en être les conséquences en ce qui concerne, par exemple, les interactions entre la matière et le rayonnement. En nous limitant à nos plus proches préoccupations, les propriétés les plus intéressantes de l'onde évanescente sont certainement celles qui sont liées aux caractéristiques du vecteur d'onde. Nous nous limiterons à celles-ci en considérant seulement deux exemples, le premier concernant l'interaction d'un électron avec une onde évanescente et le second, plus proche des préoccupations présentes de la plupart d'entre nous, concernant la résolution d'un système optique.

De manière générale, un électron libre se déplaçant dans le vide à vitesse uniforme ne peut ni émettre ni absorber de lumière ; on traduit ce résultat en disant qu'il ne permet pas d'effet photoélectrique du premier ordre. La raison en est simple : la condition essentielle pour qu'un tel processus, par exemple d'absorption de lumière, soit possible est que l'électron, après avoir augmenté son énergie de $\hbar\omega$ et son impulsion de $\hbar k$ en absorbant le photon se retrouve dans l'un de ses états possibles. Ces états étant définis par l'équation $E^2 = c^2 P^2 + m^2 c^4$, un calcul simple, effectué dans le cas où l'électron se déplace dans la direction Ox , montre que la raison pour laquelle cette condition est impossible à satisfaire tient à ce que la composante k_x de la quantité de mouvement apportée par le photon n'est pas assez grande. Cette constatation nous ouvre la voie d'un processus possible en ce qui concerne l'interaction d'un électron et d'une onde évanescente : si l'impulsion $\hbar k_x$ du photon « libre » n'est pas suffisante, celle d'un mode évanescent, qui, nous l'avons vu ci-dessus, est supérieure à celle du photon libre pourra peut-être convenir. De fait, un calcul de conservation de l'énergie et de l'impulsion montre que dans l'onde évanescente, l'interaction, tout à l'heure interdite, est maintenant permise : un électron passant à vitesse constante au voisinage d'une surface peut absorber ou émettre un mode évanescent du champ. Un calcul détaillé montre de plus que ce raisonnement conduit à une théorie quantitative de l'effet Cerenkov (émission de lumière par un électron se déplaçant, dans un milieu à une vitesse supérieure à celle de la lumière dans le milieu) ou de l'effet Smith-Purcell (émission de lumière par un électron se déplaçant au voisinage d'un réseau). En ce qui concerne la microscopie, le raisonnement est tout à fait similaire : la résolution d'un appareil optique fait intervenir le vecteur d'onde k_x de la lumière utilisée. De manière plus précise, la résolution est inversement proportionnelle à celui-ci. Comme ce dernier est plus grand dans une onde évanescente que dans une onde progressive usuelle, on en déduit aisément que la résolution sera elle aussi plus grande si l'on utilise une onde évanescente. L'équation (6) nous montre cependant la limite incontournable de ces deux exemples : la composante parallèle au dioptre k_x du vecteur d'onde de l'onde évanescente et égale à $(\omega/c)n \sin \theta$ et vaut donc, au mieux, $n\omega/c$. Le seul gain à espérer en utilisant l'onde évanescente décrite ci-dessus, est donc lié au passage de la valeur ω/c que nous aurions normalement dans le vide, à $n\omega/c$. Il se trouve ainsi caractérisé par la valeur de l'indice. Celui-ci n'étant jamais bien supérieur à 2, le gain sera au mieux de ce même facteur :

- dans le cas d'un électron libre en mouvement uniforme, le calcul montre que l'électron ne peut interagir avec l'onde évanescente que lorsque sa vitesse est supérieure à $\omega/k_x = c/n \sin \theta$ soit de façon générale, supérieure à c/n . Si n vaut 2, il lui est donc nécessaire d'aller à une vitesse supérieure à la moitié de celle de la lumière, ce qui reste une condition assez peu commune ;
- dans le cas de la résolution, une valeur de l'indice de $n = 2$, ne fait gagner de même qu'un coefficient 2 en résolution. Ce coefficient n'est pas bien grand ... et revient d'ailleurs à obtenir ce que l'on obtiendrait avec un microscope à immersion utilisant un milieu de même indice.

Doit-on en conclure que l'onde évanescente ne présenterait qu'un intérêt marginal et ne serait en fait qu'une curiosité ? Non, bien sûr, car ces réflexions ne condamnent que l'onde évanescente de Fresnel-Newton dont la plus grande composante du vecteur d'onde est décidément trop faible pour laisser espérer un véritable progrès dans les deux problèmes ci-dessus. Sur ces questions, cette dernière, certes, restera toujours un outil didactique précieux, mais, pour obtenir des effets vraiment intéressants, il va nous falloir aller chercher plus loin d'autres ondes évanescentes dont le vecteur d'onde permettrait des échanges de quantité de mouvement beaucoup plus grands que ce que nous avons pu obtenir jusque là. De telles ondes évanescentes existent, elles sont obtenues non plus par réflexion totale de la lumière, mais par diffraction. Le spectre théorique

de diffraction d'un objet peu contenir en effet toutes les valeurs possibles de k_x . De façon plus précise, si L représente la dimension de l'objet diffractant, le spectre des fréquences spatiales disponibles ne se limite pas aux seuls k_x compris entre 0 et $n\omega/c$, comme dans le cas de la réflexion totale, mais il contient tous les k_x allant de 0 à $1/L$. Ainsi, plus l'objet est petit, plus son spectre contient de grandes valeurs de k_x (hautes fréquences spatiales). Si donc on se trouvait limité, au voisinage d'un dioptre plan, à des valeurs de k_x au mieux égale à $2\omega/c$, il n'en est plus de même si l'on considère une surface rugueuse : plus les rugosités seront fines, plus de grandes valeurs de k_x seront présentes.

Cette simple remarque nous permet d'élargir nos espoirs et de reprendre nos propos précédents : *la condition pour qu'un électron libre puisse absorber ou émettre de la lumière est, nous l'avons vu, que sa vitesse soit supérieure ou égale à ω/k_x ; au voisinage d'une surface rugueuse où les valeurs de k_x peuvent être très grandes, cet électron pourra interagir même à faible vitesse.* De même, et pour les mêmes raisons, la résolution d'un dispositif optique pourra être beaucoup plus grande que celle que l'on connaît et dépasser en particulier le critère de Rayleigh ... Pour l'illustrer, rappelons en quelques mots le principe de la microscopie en champ proche : un objet de dimension L diffracte la lumière qu'il reçoit dans un spectre de fréquences spatiales k_x s'étalant entre 0 et $1/L$. Parmi celles-ci, bien sûr, seules celles pour lesquelles k_x est compris entre $-\omega/c$ et $+\omega/c$ peuvent se propager dans l'espace environnant ; les autres, ne vérifiant plus les conditions de propagation et restent donc piégées sur l'objet sous forme de modes évanescents.

- La microscopie dite « en champ lointain » détecte le champ diffracté à grande distance. Elle n'utilise donc que les ondes qui ont pu se propager jusqu'au détecteur, c'est-à-dire celles dont les fréquences spatiales appartiennent à l'intervalle $[-\omega/c, +\omega/c]$. Ce spectre, nous l'avons vu, ne porte que les informations relatives aux objets de tailles inversement proportionnelles à ces fréquences soit des objets de dimensions « en gros » supérieures à λ .
- La microscopie en champ proche va au contraire chercher à « récupérer » la part la plus large possible des fréquences spatiales de l'objet en détectant si possible et les ondes progressives et les ondes évanescentes qu'il diffracte. Ces dernières restant sur la surface de l'objet, il faut pour cela en approcher le détecteur le plus près possible. Cela est techniquement réalisé à l'aide d'une fibre optique dont la pointe balaie la surface à observer à quelques nanomètres seulement de celle-ci. L'amplitude des ondes évanescentes décroissant, nous l'avons vu, d'autant plus rapidement lorsque l'on s'éloigne de la surface que leur fréquence spatiale est grande, il va de soi que le spectre que l'on pourra détecter sera d'autant plus large que la pointe sera proche de la surface. La résolution dépendra donc de cette distance pointe-surface : plus cette distance sera faible, plus les ondes de « grande évanescente » pourront être captées, et donc, plus la résolution du dispositif sera grande.

Une dernière question se pose alors : si les ondes évanescentes présentes sur la surface ne vérifient pas les conditions de propagation, comment est-il possible de les capter avec une fibre ? C'est là un problème dit de « réciprocité » : si un objet de petite dimension diffracte une onde progressive sous forme (entre autres) d'ondes évanescentes, réciproquement, une onde évanescente sera diffractée par un objet de même dimension sous forme d'onde progressive. Ainsi, le mode de détection utilisé est-il un mode de « frustration de l'onde évanescente » tout comme celui qui intriguait Newton. Cette dernière remarque peut nous faire comprendre que la « résolution » espérée de tels dispositifs (qui, nous l'avons vu, est fonction de la distance pointe-surface) dépende aussi de la taille de la pointe : une pointe de dimension d ne peut diffracter sous forme d'ondes progressives que les fréquences spatiales de l'intervalle $[0, 1/d]$. Plus la pointe sera donc fine, plus des ondes de grande fréquence spatiale pourront donc être détectées, et plus la résolution sera importante.

Ainsi, comme l'écrivait il y a plus de trente ans O. Costa de Beauregard, l'onde évanescente est une « mine de trésors ». On peut ajouter aujourd'hui qu'elle n'a pas fini de nous étonner et que nous avons encore beaucoup à apprendre d'elle.

Première partie

Théories et modélisations

Coordination : R. CARMINATI

Rédacteurs :

- **chapitre : 1** J.-J. GREFFET
- **chapitre : 2** R. CARMINATI
- **chapitre : 3** D. VAN LABEKE
- **chapitre : 4** CH. GIRARD ET
G. COLAS DES FRANCS
- **chapitre : 5** C. HERMANN
- **chapitre : 6** D. BARCHIESI

Présentation de la première partie

Après les travaux pionniers du milieu des années 1980, l'optique de champ proche s'est largement développée au début des années 1990, avec l'apparition de diverses techniques permettant l'imagerie optique au-delà de la limite de diffraction. Parallèlement, les premières études théoriques et numériques sont apparues. Il s'agissait d'expliquer les principes fondamentaux [1, 2] et de comprendre l'influence des divers paramètres sur la formation des images [3, 4]. Depuis, la simulation numérique et la modélisation ont sans cesse évolué, permettant une meilleure compréhension de la formation des images et des mécanismes physiques intervenant en champ proche [5–7].

Quelle que soit la technique utilisée et l'application visée, l'optique de champ proche exploite l'interaction entre un champ électromagnétique et des structures nanométriques. Comprendre ces interactions est un problème *a priori* très complexe. On peut identifier trois causes principales à cette complexité.

1. Il est nécessaire de calculer un champ électromagnétique dans une géométrie confinée, ayant peu de symétries, et en présence éventuellement de résonances et de diffusion multiple. Les approximations de l'optique géométrique et de l'optique physique scalaire n'étant pas valables, seule un formalisme électromagnétique vectoriel est utilisable.
2. Certains concepts utilisés en microscopie optique classique perdent leur sens en champ proche. Par exemple, le facteur de réflexion (grandeur non locale définie pour une onde plane et une surface lisse) n'a plus de sens à des échelles sub-longueur d'onde. Il faut donc changer certaines habitudes et introduire de nouveaux concepts.
3. Les applications de l'optique de champ proche étant de plus en plus variées (et allant largement au-delà de l'imagerie de surfaces), ce domaine se trouve désormais aux confins de l'optique électromagnétique, de la physique des structures mésoscopiques et de la physique moléculaire. C'est d'ailleurs aussi ce qui en fait un domaine fascinant.

La partie *Théories et modélisations* de ce livre comporte six chapitres, couvrant les points principaux de la théorie de l'optique de champ proche : concepts fondamentaux, modélisation et méthodes approchées, simulation numérique, et descriptions de phénomènes physiques en champ proche.

Plus précisément, le chapitre 1 est une introduction au concept de champ proche optique. Deux points de vue sont développés : l'approche « spectre angulaire et ondes évanescentes », et l'approche « rayonnement électromagnétique ». Le chapitre 2 présente une vue globale et générale de la modélisation des images, montrant en particulier comment inclure le rôle de la pointe dans la modélisation. Les applications visées sont aussi bien la détection de champs électromagnétiques confinés que l'imagerie de structures de surface. Le chapitre 3 expose la méthode perturbative et son application en champ proche. Bien qu'approchée, cette méthode est très précise dans de nombreux cas. Elle permet des simulations numériques peu coûteuses en temps de calcul et le développement de modèles simplifiés. Le chapitre 4 décrit une méthode de simulation numérique exacte, fondée sur le formalisme de la fonction de Green, et propose des applications récentes de ce formalisme. De telles méthodes sont indispensables en optique de champ proche, notamment pour traiter des systèmes échappant au domaine de validité des méthodes perturbatives (par exemple certains systèmes résonants). Le chapitre 5 introduit les plasmons de surface du point de vue de l'optique de champ proche. L'observation, l'excitation locale et le contrôle des plasmons de surface est une application importante de cette technique. Le chapitre 6 clôt cette première partie par une discussion sur la résolution et la difficulté de définir cette notion en champ proche. Des éléments de réponse sont apportés, fondés sur des méthodes d'analyse récentes des images en champ proche.

Ces différents chapitres ont une vocation pédagogique, tout en présentant les méthodes et résultats les plus récents. Trouver un équilibre entre une présentation didactique, mais trop simplifiée, et une présentation pointue et moderne, mais s'adressant uniquement au spécialiste, est une tâche difficile. Nous espérons avoir réussi.

Rémi Carminati
Laboratoire EM2C, École Centrale, Paris
92295 Châtenay-Malabry cedex, France

Chapitre 1

Introduction aux concepts de l'optique de champ proche

Sommaire

1.1	Introduction	29
1.2	Propagation d'un faisceau	30
1.2.1	Position du problème	30
1.2.2	Formule de propagation du champ : spectre angulaire	30
1.2.3	La propagation est un analyseur de spectre	32
1.2.4	La propagation est un filtre passe-bas de fréquences spatiales	33
1.3	Le principe de Huygens-Fresnel retrouvé	33
1.3.1	Introduction	33
1.3.2	Développement d'une onde sphérique en ondes planes	34
1.3.3	Le principe de Huygens-Fresnel	34
1.3.4	Approximation de champ lointain ou de Fraunhofer	34
1.4	Rayonnement en champ proche	35
1.4.1	Champ électrostatique dipolaire	35
1.4.2	Champ rayonné par un dipôle et limite électrostatique	36
1.4.3	Champ rayonné et champ diffusé	37
1.4.4	Singularité du tenseur de Green et champ local	38
1.4.5	Équation intégrale pour le champ électrique	39

1.1 Introduction

Le premier objectif de ce chapitre est de présenter le problème de la propagation de la lumière dans un cadre électromagnétique et, ce faisant, d'introduire la notion d'onde évanescente et l'origine physique de la limitation de résolution des systèmes optiques traditionnels. Le deuxième objectif est d'aborder les notions de rayonnement nécessaires à la description du champ proche. Ces notions seront largement reprises et approfondies dans les chapitres ultérieurs. La présentation de la diffraction habituellement faite dans le cadre de l'approximation scalaire a l'immense avantage de la simplicité. Toutefois, elle présente l'inconvénient de dupliquer les notions mises en jeu : l'optique physique d'un côté, avec des amplitudes scalaires et une intensité, l'électromagnétisme de l'autre avec des champs et le vecteur de Poynting. Il est alors parfois tentant de créer des distinctions entre des notions qui sont en fait fondamentalement identiques. Ainsi, d'un point de vue strictement électromagnétique, on verra que la notion de diffraction n'a pas de raison d'être. La première partie est consacrée à la notion de propagation d'une onde dans le vide, à l'introduction du spectre angulaire et des ondes évanescentes et à la discussion de la limite de résolution. Dans la deuxième, on déduit le principe de Huygens-Fresnel du formalisme électromagnétique, et l'on présente dans la dernière partie quelques notions de rayonnement qui seront reprises dans les chapitres suivants.

Commençons par rappeler ce qu'est un problème typique de diffraction par une ouverture. Il s'agit de calculer le champ en un point (x, y, z) connaissant le champ sur un plan noté $z = 0$ et connaissant le comportement asymptotique du champ à grande distance de ce plan (c'est-à-dire, décroissance à l'infini)¹. Il s'agit donc essentiellement d'un problème de propagation. Dans la mesure où nous abordons ce problème dans le cadre des équations de Maxwell et non pas à l'aide de l'optique géométrique, le comportement ondulatoire du rayonnement est complètement pris en compte. Il n'est donc pas nécessaire d'introduire un principe pour retrouver les figures de diffraction. Elles ne sont rien d'autre que la manifestation dans certaines conditions de l'aspect ondulatoire du rayonnement. Il est clair que si l'on choisit l'optique géométrique comme cadre théorique de référence, le point de vue est totalement différent et l'on est amené à considérer la diffraction comme une anomalie et, à lui donner un nom particulier et à la décrire à l'aide d'un principe ajouté à la théorie. Les équations de Maxwell fournissent un cadre qui englobe à la fois l'optique géométrique et la propagation d'ondes, notamment dans les cas pour lesquels on parle, par habitude, de diffraction.

Pour traiter ce problème à l'aide des équations de Maxwell, nous allons montrer qu'il est possible d'établir que le champ électrique peut s'écrire sous la forme d'une superposition d'ondes planes en tout point du demi-espace situé en $z > 0$. Sous cette forme, on retrouve des expressions très proches de celles qui sont rencontrées en rayonnement. Les principales idées restent valables : notion de champ lointain et de directivité notamment. Nous montrerons ensuite comment l'on peut déduire de ce résultat rigoureux le principe de Huygens-Fresnel dans l'approximation paraxiale.

1.2 Propagation d'un faisceau

1.2.1 Position du problème

Nous étudions la propagation du rayonnement monochromatique de pulsation ω issu d'une source qui n'est pas précisée. Nous prenons comme donnée de base du problème, la connaissance du champ électrique sur le plan $z = 0$. Il peut s'agir par exemple d'un faisceau laser qui traverse le plan $z = 0$ ou bien du champ dû à une antenne (ou toute autre distribution de courant) qui serait placée en un point de l'espace en $z < 0$. Nous supposerons que la propagation s'effectue dans le vide. Ce que nous cherchons à obtenir est une expression explicite du champ électrique en tout point $z > 0$. Il est clair que l'exemple typique de la diffraction d'une onde plane par une ouverture dans un écran se ramène à ce problème.

Toutefois, cette façon de poser le problème est plus générale. Elle inclut également l'étude de l'élargissement d'un faisceau dans le vide, l'étude de l'amplitude du champ au voisinage d'un point de focalisation (infinie d'après l'optique géométrique), etc.

1.2.2 Formule de propagation du champ : spectre angulaire.

La démarche de détermination du champ électrique est tout à fait classique. Le champ obéit à l'équation de Helmholtz dans le vide et satisfait des conditions aux limites de continuité à la surface $z = 0$. Par souci de simplicité, nous allons travailler avec une amplitude scalaire. La prise en compte de l'aspect vectoriel se fait de façon immédiate pour ce problème : il suffit de considérer que nous avons travaillé sur l'une des composantes cartésiennes du champ. L'équation de Helmholtz s'écrit pour le champ électrique scalaire

$$\Delta E + \frac{\omega^2}{c^2} E = 0. \quad (1.1)$$

A l'aide de cette équation et du théorème de Green, il est possible de trouver l'expression du champ. C'est la formulation de *Kirchhoff* ou *Kirchhoff-Sommerfeld* de la diffraction. Ici, nous allons développer le champ sur une base d'ondes planes. Pour cela, nous remarquons que le champ $E(x, y, z)$ peut être considéré comme une fonction de x et y dans un plan z fixé. Nous allons introduire la décomposition de Fourier de E suivant x et y seulement.

$$E(x, y, z) = \iint \tilde{E}(u, v, z) \exp[i(ux + vy)] du dv, \quad (1.2)$$

1. Il s'agit, d'un point de vue mathématique, de définir correctement les conditions aux limites du problème en $z = 0$ et en $z = +\infty$. En $z = +\infty$, la condition utilisée est la condition de rayonnement de Sommerfeld.

où u et v sont réels. Il est toujours possible de le faire puisque la fonction est de carré sommable dans le plan (x, y) . En effet, l'intégrale du carré du champ sur le plan (x, y) est, à une constante près, l'énergie électromagnétique du faisceau par unité de longueur suivant l'axe Oz , qui est nécessairement finie.

Le problème de la détermination de $E(x, y, z)$ est alors ramené à la recherche de sa transformée de Fourier. Nous obtenons l'équation satisfaite par $\tilde{E}(u, v, z)$ en reportant (1.2) dans (1.1).

On obtient ainsi,

$$\iint \left\{ \frac{\partial^2 \tilde{E}(u, v, z)}{\partial z^2} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} - u^2 - v^2 \right) \tilde{E}(u, v, z) \right\} \exp[i(ux + vy)] dudv = 0, \quad (1.3)$$

ce qui entraîne :

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}(u, v, z)}{\partial z^2} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} - u^2 - v^2 \right) \tilde{E}(u, v, z) = 0. \quad (1.4)$$

La solution générale de cette équation s'écrit immédiatement sous la forme de deux exponentielles. Nous introduisons la notation suivante :

$$w = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - u^2 - v^2} \quad \text{pour} \quad \frac{\omega^2}{c^2} > u^2 + v^2 \quad (1.5)$$

$$w = i\sqrt{u^2 + v^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \quad \text{pour} \quad \frac{\omega^2}{c^2} < u^2 + v^2. \quad (1.6)$$

Avec ce choix de détermination, la solution générale s'écrit :

$$\tilde{E}(u, v, z) = A(u, v) \exp[iwz] + B(u, v) \exp[-iwz]. \quad (1.7)$$

Si l'on considère un champ se propageant dans le sens des z positifs, le terme B est nul. La détermination de A se fait en écrivant simplement l'expression du champ dans le plan $z = 0$ à l'aide de (1.2) et (1.7). On obtient ainsi :

$$E(x, y, 0) = \iint A(u, v) \exp[i(ux + vy)] dudv. \quad (1.8)$$

Cette expression montre que l'amplitude complexe $A(u, v)$ est simplement la transformée de Fourier du champ dans le plan $z = 0$.

$$A(u, v) = \tilde{E}(u, v, 0). \quad (1.9)$$

Finalement, le champ en tout point (x, y, z) s'écrit sous la forme :

$$E(x, y, z) = \iint \tilde{E}(u, v, 0) \exp[i(ux + vy + wz)] dudv. \quad (1.10)$$

Sous cette forme, il apparaît clairement que le champ s'écrit sous la forme d'une superposition d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes ont pour composantes (u, v, w) et qui satisfont à la relation de dispersion dans le vide :

$$u^2 + v^2 + w^2 = \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (1.11)$$

L'amplitude complexe de chaque onde plane est donnée très simplement par la valeur de la transformée de Fourier du champ dans le plan (x, y) . Il est important de remarquer que cette expression fournit une solution exacte au problème de la diffraction. Le résultat résumé par l'équation (1.10) est aussi appelé spectre angulaire du champ. En résumé, le calcul de la transformée de Fourier du champ électrique considéré comme une fonction de x et y fournit les amplitudes des ondes planes $A(u, v) = \tilde{E}(u, v, 0)$. Pour cela on utilise la formule d'inversion :

$$\tilde{E}(u, v, 0) = \frac{1}{4\pi^2} \iint E(x, y, 0) \exp[-i(ux + vy)] dx dy. \quad (1.12)$$

Il suffit alors de reporter cette expression dans l'équation (1.10) pour obtenir le champ en tout point (x, y, z) . Il faut souligner que cette expression est valable en champ proche également et qu'aucune approximation n'a été faite jusqu'ici. Nous allons maintenant discuter la signification de ce résultat.

1.2.3 La propagation est un analyseur de spectre

La propagation est un analyseur de spectre en ce sens que l'amplitude d'une onde plane se propageant dans la direction (u, v, w) est proportionnelle à la transformée de Fourier du champ dans le plan $z = 0$. Lorsque l'on effectue le calcul de l'amplitude complexe indiqué en (1.12) on obtient les amplitudes des ondes planes dont le vecteur d'onde a pour composantes (u, v) . Il est possible de donner une autre signification à ce calcul. En effet, effectuer la transformée de Fourier de $E(x, y, 0)$ revient à décomposer en fréquences spatiales la fonction $E(x, y, 0)$. Par exemple, la composante u peut également s'écrire sous la forme $2\pi f_x$ où f_x est une fréquence spatiale. Cette notion de fréquence spatiale est intuitive sur l'exemple d'une grille périodique de période d telle qu'on la voit sur la figure 1.1.



FIG. 1.1: Exemple d'objet à structure périodique.

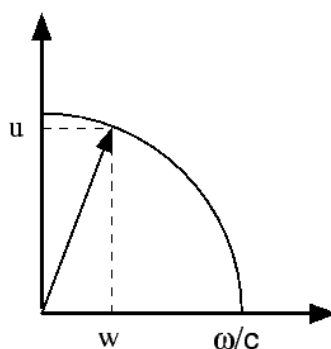


FIG. 1.2: Diagramme de répartition des vecteurs d'onde.

La fréquence spatiale associée est $1/d$ horizontalement, elle est nulle suivant la verticale (la période est infinie). Dans le cas de la figure 1.1, le spectre fréquentiel ferait apparaître la fréquence fondamentale $1/d$ ainsi que les harmoniques. La première remarque que l'on peut faire est qu'à chaque fréquence spatiale de la fonction $E(x, y, 0)$ correspond une onde plane (donc une direction de propagation). Cela est schématisé sur la figure 1.2 où l'on a représenté un demi cercle de rayon ω/c dans le plan (u, w) . Pour un vecteur d'onde situé dans ce plan, on a $u^2 + w^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$. On constate qu'une faible fréquence spatiale (faible valeur de u) correspond à une onde plane proche de l'axe Ox tandis qu'une valeur élevée de u correspond à une direction éloignée de l'axe Ox .

Supposons que l'on isole une direction de propagation et que l'on mesure l'amplitude du champ électrique dans cette direction, on a accès à la transformée de Fourier spatiale du champ $E(x, y, z = 0)$. Pour réaliser cela, il suffit de se placer en champ lointain, ou bien de se placer dans le plan focal d'une lentille. Dans ce dernier cas, le lien se fait de la façon suivante : à une fréquence spatiale du champ dans le plan $z = 0$ d'amplitude $\tilde{E}(u, v, 0)$ correspond une direction de propagation caractérisée par le vecteur d'onde de coordonnées (u, v, w) . A cette direction de propagation correspond un point dans le plan focal image. La répartition de l'intensité lumineuse dans le plan focal image reproduit le spectre de l'image. De façon plus précise, l'intensité est proportionnelle au carré du champ donc à $|\tilde{E}(u, v, 0)|^2$ si bien que l'on perd la phase. En quelque sorte, la propagation joue le rôle d'un analyseur de spectre. Revenons au cas d'un objet périodique tel que la grille de la figure 1.1. Le champ transmis par la grille a une variation d'amplitude périodique. Son spectre contient donc une fréquence spatiale fondamentale et des harmoniques. A chacune de ces fréquences spatiales correspond une onde plane : ce sont les ordres du réseau !

1.2.4 La propagation est un filtre passe-bas de fréquences spatiales

Nous venons de discuter la notion de fréquence spatiale. Nous allons étudier le rôle de filtre passe-bas du phénomène de propagation. C'est cet aspect qui est à la base de la limite de résolution des appareils d'optique. Considérons des exemples de situations pour lesquelles il existe des fréquences élevées c'est-à-dire pour lesquelles l'amplitude du champ présente des variations rapides. Cela arrive pour deux types de situations : lors de l'obturation d'un faisceau par un bord net d'une part, lors de la présence d'un objet ou d'une structure de petite taille telle que poussière, rayure, etc., d'autre part. Nous avons vu ci-dessus un premier exemple : le cas d'une grille de pas d . Le spectre comporte les harmoniques de fréquence n/d où n est un nombre entier positif. Prenons un deuxième exemple : un faisceau uniforme diaphragmé par une ouverture de forme carrée de côté a . Le calcul de l'intégrale (1.12) est élémentaire et le résultat fait intervenir la fonction $\frac{1}{uv} \sin\left(\frac{ua}{2}\right) \sin\left(\frac{va}{2}\right)$. Cette expression donne le spectre des fréquences présentes dans l'objet. On note que la décroissance du spectre dans les hautes fréquences est lente. Cela est dû à la présence de la discontinuité du champ sur les bords. On comprend intuitivement qu'il soit impossible de construire une fonction avec un "bord net" en se contentant de superposer des cosinus de faible fréquence spatiale (c'est-à-dire lentement variables). Il est donc indispensable de disposer d'ondes de fréquence spatiale élevée pour rendre compte du fait qu'un champ peut varier sur des distances très courtes. Si l'on se reporte à la figure 1.2, on constate qu'il n'est pas possible d'associer une direction de propagation à une fréquence spatiale supérieure à ω/c . Si l'on se reporte à l'équation (1.5), on s'aperçoit que ces fréquences spatiales sont associées à des vecteurs d'onde tels que w peut être imaginaire. Cela correspond donc à *des ondes qui ont une décroissance exponentielle suivant z* . Au-delà de quelques longueurs d'onde, leur contribution au champ devient négligeable. Seules les ondes planes telles que :

$$u^2 + v^2 < \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (1.13)$$

ont une composante réelle du vecteur d'onde suivant z et peuvent donc se propager. En résumé, seules les ondes satisfaisant à (1.13) peuvent se propager. Le vecteur d'onde maximal dans le plan (x, y) correspondant à une onde propagative est $\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ et la fréquence maximale est $1/\lambda$. Cela a une conséquence fondamentale pour la télédétection et l'imagerie. Lors de la propagation *on perd toute l'information sur les grandes fréquences spatiales*. En d'autres termes, les détails fins, les structures de $E(x, y, 0)$ plus petites que la longueur d'onde du rayonnement sont perdus lors de la propagation. En particulier, toute image optique ne peut donner des détails plus petits que la longueur d'onde puisque la fréquence maximale est $1/\lambda$.

Il est toutefois possible de dépasser cette limite lors de la réalisation d'une image. Pour réaliser ceci, il faut aller chercher l'information là où elle se trouve, c'est-à-dire très près de la structure étudiée. Imaginons une surface sur laquelle se trouvent gravées des structures petites devant la longueur d'onde. Un détecteur placé à une distance petite devant la longueur d'onde sera sensible aux ondes évanescentes (ou ondes de surface). Il sera donc sensible à des fréquences spatiales élevées et pourra fournir des images dont la résolution est meilleure que la longueur d'onde de détection. Il est utile de noter à ce stade que la distance z , sur laquelle se propage le rayonnement, définit une fréquence de coupure. Considérons une fréquence spatiale $u \gg \omega/c$. La décroissance suivant z est alors donnée par $\exp[-w(u)z] \simeq \exp[-uz]$ puisque $w = \left(\frac{\omega^2}{c^2} - u^2\right)^{1/2} \simeq iu$. En observant le champ à une distance z , la fréquence spatiale $u = 1/z$ est atténuée d'un facteur $1/e$. Cette fréquence spatiale correspond à une période $\Lambda = 2\pi/u = 2\pi z$. On retiendra qu'une structure de période Λ s'atténue d'un facteur $1/e$ à une distance $z = \Lambda/2\pi$. Cette relation fournit une première définition de ce qu'on appelle le champ proche.

1.3 Le principe de Huygens-Fresnel retrouvé

1.3.1 Introduction

Le but de ce paragraphe est de montrer l'équivalence entre l'approche qui vient d'être présentée et l'approche exposée traditionnellement à l'aide du principe d'Huygens-Fresnel. De façon très générale, on

peut dire qu'il s'agit de faire un changement de base. L'expression du champ que l'on vient d'établir revient à décomposer le champ sur une base d'ondes planes. En revanche, le principe de Huygens-Fresnel consiste à écrire que le champ est la superposition du rayonnement d'une distribution de sources ponctuelles. On pourrait dire qu'il s'agit de décomposer le champ sur une base d'ondes sphériques du type $\frac{\exp(ikr)}{r}$ où $k = \omega/c$. Vu sous cet angle, le passage d'une formulation à l'autre ressemble à un changement de base. Le problème est donc résolu si l'on sait exprimer une onde sphérique sur une base d'ondes planes.

1.3.2 Développement d'une onde sphérique en ondes planes

Nous allons utiliser le résultat suivant :

$$\frac{\exp(ikr)}{r} = \frac{i}{2\pi} \int \frac{1}{w} \exp[i(ux + vy + w|z|)] dx dy, \quad (1.14)$$

où w est une fonction de u et v définie par l'équation (1.5) et $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$. Cette expression est appelée développement de Weyl [8, 9]. Elle permet de passer d'une description en termes d'ondes sphériques à une description en termes d'ondes planes.

Nous allons avoir besoin par la suite de la transformée de Fourier de $\exp[iw(u, v)|z|]$. Par dérivation suivant z de l'équation (1.14) dans le cas $z > 0$, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\exp(ikr)}{r} \right] = \frac{-1}{2\pi} \int \exp[iw(u, v)|z|] \exp[i(ux + vy)] dx dy. \quad (1.15)$$

1.3.3 Le principe de Huygens-Fresnel

Revenons au point de départ : l'expression du champ donnée par l'équation (1.10). On y constate que le champ au point (x, y, z) est donné par la transformée de Fourier du produit de deux fonctions : $\tilde{E}(u, v, 0)$ et $\exp[iw(u, v)|z|]$. Cette remarque est d'ailleurs importante : le problème de la propagation est un problème trivial dans cette représentation puisqu'il suffit de multiplier chaque composante du champ $\tilde{E}(u, v, 0)$ par le terme de propagation $\exp[iw(u, v)|z|]$. On sait que l'on peut écrire cela sous la forme d'un produit de convolution des deux transformées de Fourier. En utilisant alors le résultat (1.15), on obtient :

$$E(x, y, z) = \frac{-1}{2\pi} \iint E(x', y', 0) \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\exp(ikR)}{R} \right] dx' dy', \quad (1.16)$$

où $R^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 + z^2$. Cette expression est identique au résultat obtenu à l'aide du théorème de Green (cf. réf. [10, 11]). A partir de là, il est possible d'utiliser l'approximation paraxiale et de se ramener à l'expression classique donnée par le théorème de Huygens-Fresnel. La dérivée suivant z est alors remplacée à un produit par $ik \cos \theta$ où θ est l'angle entre la direction d'observation et l'axe Oz . Avant le développement du calcul numérique, une expression du champ sous forme de transformée de Fourier était de peu d'utilité dans la plupart des cas. C'est ce qui explique que la présentation de la diffraction en tant que développement en ondes planes soit rarement utilisée dans les ouvrages d'optique physique et l'électromagnétisme. Aujourd'hui, il existe des algorithmes de transformée de Fourier très efficaces (Transformée de Fourier Rapide) de sorte que l'expression (1.10) est souvent plus intéressante que le principe d'Huyghens-Fresnel. En particulier, elle est exacte dans le domaine de la diffraction de Fresnel et notamment *en champ proche*.

1.3.4 L'approximation de champ lointain ou de Fraunhofer. Approximation de la phase stationnaire

Malgré l'apparition de transformée de Fourier dans le résultat (1.10) obtenu § 1.2.2, il ne faut pas le confondre avec l'approximation de champ lointain (ou de Fraunhofer). L'équation (1.10) est une forme exacte du champ valable en tout point. En revanche, à partir de (1.16), on peut obtenir une forme asymptotique du champ diffracté par une pupille de taille caractéristique L [10, 11]. Cette expression est valable

à grande distance². Le même résultat asymptotique peut se déduire directement de (1.10) en utilisant l'approximation de la phase stationnaire :

$$U(x, y, z) = \iint a(m, p) \exp[ik(mx + py + qz)] dm dp \quad (1.17)$$

$$\approx -\frac{2i\pi}{k} \frac{z}{r} a\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}\right) \frac{\exp(ikr)}{r} . \quad (1.18)$$

Cette forme est souvent très utile pour les calculs de champs diffusés à grande distance. On peut par exemple l'utiliser pour évaluer la valeur du champ diffusé par une structure au niveau d'un détecteur placé en champ lointain. On voit que ce qui intervient est la transformée de Fourier du champ.

1.4 Rayonnement en champ proche

L'objectif de cette partie est d'introduire les principales notions qui permettent de décrire le champ électromagnétique en fonction des sources. En effet, pour la plupart des applications de champ proche, les sources sont des courants induits dans les objets étudiés. Il s'agit donc d'un problème de rayonnement pour lequel les sources sont supposées connues. La détermination de ces courants induits n'est pas un problème trivial. On trouvera des détails dans le chapitre 4 de ce volume ainsi que dans les références [5, 12, 13]. Le traitement de ce problème est grandement facilité en introduisant des notions telles que le tenseur de Green et les équations intégrales. Le but de cette partie est de donner une introduction élémentaire à ces concepts en les présentant avec le minimum de formalisme nécessaire tout en les rattachant à des idées physiques simples. Un deuxième objectif est de montrer que l'on peut très bien discuter des effets de champ proche sans jamais faire référence aux ondes évanescentes.

Le plan de présentation est le suivant. Tout d'abord, on rappellera l'expression du champ électrostatique créé par un dipôle oscillant. On montrera que ce champ peut s'écrire à l'aide d'un tenseur. Ensuite, on rappellera l'expression du champ rayonné par un dipôle et là encore, on montrera que l'on peut ré-écrire ce champ en introduisant un tenseur. Le cas du rayonnement par une distribution arbitraire de courants est résolu par l'expression des potentiels retardés. A partir de ce résultat classique nous verrons comment l'on peut introduire la notion de tenseur de Green. Enfin, nous discuterons de la partie singulière du tenseur de Green qui n'est rien d'autre que le champ de Lorentz qui fournit la correction de champ local. Ce point est important à prendre en compte en pratique lorsque l'on effectue des calculs numériques.

1.4.1 Champ électrostatique dipolaire

Nous appelons \mathbf{p} le moment dipolaire qui constitue la source d'un champ électrostatique dans le vide. On peut alors montrer que le champ est donné par l'expression [6, 8, 14] :

$$\mathbf{E} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [\mathbf{p} - 3(\mathbf{u}_r \cdot \mathbf{p}) \mathbf{u}_r] ,$$

où $\mathbf{u}_r = \mathbf{r}/r$ et $\mathbf{r} = (x, y, z)$.

Deux aspects bien connus du champ électrostatique méritent d'être soulignés ici. D'une part, le champ électrostatique est plus intense dans l'axe du moment dipolaire alors que l'on sait bien qu'au contraire, le champ rayonné à grande distance est nul dans cette direction. D'autre part, le champ varie en $1/r^3$. On peut noter à ce stade que le champ n'est pas parallèle au moment dipolaire. Les lignes de champ se referment sur le moment dipolaire. Il est donc possible d'introduire le champ \mathbf{X} créé par un moment dipolaire d'amplitude unité porté par le vecteur unitaire \mathbf{e}_x , le champ \mathbf{Y} créé par un moment dipolaire d'amplitude unité porté par le vecteur unitaire \mathbf{e}_y et le champ \mathbf{Z} créé par un moment dipolaire d'amplitude unité porté par le vecteur

2. Notons au passage que la notion de champ lointain est ici définie par la condition $r \gg L^2/\lambda$. C'est d'ailleurs identique à la notion de champ lointain en rayonnement. Prenons garde au fait que la notion de champ proche est définie par le fait que les ondes évanescentes ont une amplitude non négligeable. De la sorte, on peut considérer que le champ proche est confiné à des distances inférieures à $\lambda/10$.

unitaire \mathbf{e}_z . Il est clair que le champ total créé par un moment dipolaire quelconque peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{E} = p_x \mathbf{X} + p_y \mathbf{Y} + p_z \mathbf{Z} .$$

Cette écriture peut être condensée sous la forme du produit d'une matrice dont les colonnes sont les vecteurs $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$ par le vecteur \mathbf{p} . Cette structure ne dépendant pas du repère choisi, il s'agit d'un tenseur. En définitive, la structure de tenseur s'avère nécessaire pour rendre compte de ce fait banal : le champ créé n'est pas colinéaire au moment dipolaire. Notons que l'on peut écrire le tenseur sous la forme suivante :

$$\mathbf{E} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - 3\mathbf{u}_r \mathbf{u}_r] \mathbf{p} , \quad (1.19)$$

où $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ désigne le tenseur identité et $\mathbf{u}_r \mathbf{u}_r$ désigne le tenseur qui appliqué à \mathbf{X} donne $(\mathbf{u}_r \mathbf{u}_r) \mathbf{X} = (\mathbf{u}_r \cdot \mathbf{X}) \mathbf{u}_r$. Enfin, pour finir sur ces rappels, il est intéressant de comparer deux façons de représenter graphiquement la distribution de champ créée par le dipôle. La représentation traditionnelle consiste à tracer les lignes de champ. Il est intéressant également de tracer l'allure de l'intensité du champ autour du dipôle. L'allure dépend alors totalement de la position et de l'orientation du dipôle par rapport au plan d'observation. La figure 1.3 représente le carré du champ dans un plan situé au-dessus du dipôle pour deux orientations différentes.

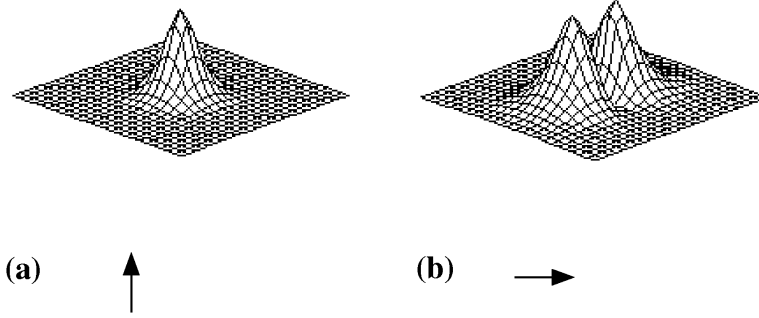


FIG. 1.3: Carré du champ dans un plan situé au-dessus du dipôle pour deux orientations différentes.

1.4.2 Champ rayonné par un dipôle et limite électrostatique

Passons maintenant au champ rayonné par un dipôle oscillant à la pulsation ω de moment dipolaire \mathbf{p} . Le champ rayonné peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\mathbf{E} = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp(ikr)}{r} [\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - \mathbf{u}_r \mathbf{u}_r + (\frac{i}{kr} - \frac{1}{k^2 r^2}) (\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - 3\mathbf{u}_r \mathbf{u}_r)] \mathbf{p} . \quad (1.20)$$

Comme pour le champ électrostatique, le champ rayonné n'est pas parallèle au moment dipolaire de sorte qu'un tenseur apparaît naturellement. Par ailleurs, on observe que lorsque l'on considère la limite électrostatique, on retrouve le résultat précédent (équ. 1.19).

Rappelons que la limite électrostatique correspond à la limite où la vitesse de la lumière tend vers l'infini de sorte que les effets de retard deviennent négligeables. Prendre cette limite revient à considérer que $k = \omega/c$ tend vers zéro. On observe dans l'équation (1.20) que dans ce cas, on retrouve bien le champ électrostatique avec le terme en $1/r^3$.

Il est intéressant de remarquer que l'on obtient exactement le même résultat en fixant c et en faisant tendre r vers zéro. Les termes en $1/r^3$ dominent, de sorte que l'on retrouve le champ électrostatique. On peut utiliser cette expression pour donner une deuxième définition du champ proche : c'est le domaine pour lequel les termes en $1/r^3$ et en $1/r^2$ ne sont plus négligeables c'est-à-dire, d'après (1.20), $r \leq \lambda/2\pi$. On retrouve ainsi la condition qui était apparue dans notre discussion des ondes évanescentes ; on constate ici encore, que l'échelle de longueur qui caractérise le champ proche n'est pas λ , mais plutôt $\lambda/2\pi$. En résumé, on retiendra que le champ près des sources est essentiellement piloté par le comportement dipolaire électrostatique. C'est pourquoi il est utile d'avoir en tête l'allure de l'intensité créée par un dipôle au même titre que l'on a en tête l'allure des lignes de champ.

1.4.3 Champ rayonné et champ diffusé

Le tenseur de Green est une notion qui s'introduit naturellement lorsque l'on cherche à exprimer le champ rayonné par une distribution de courants. A la différence du tenseur que nous avons introduit ci-dessus, il doit être défini avec soin en $\mathbf{r} = 0$ où il présente une singularité. L'objet de ce paragraphe est d'introduire cette notion à la fois d'un point de vue physique et d'un point de vue mathématique. Le rayonnement diffusé par une structure diélectrique quelconque peut se ramener à un problème de rayonnement par une distribution de courants ou, ce qui revient au même, par un ensemble de dipôles rayonnants. En découpant par la pensée un objet en éléments de volume de taille très petite devant la longueur d'onde, on ramène le problème du calcul du champ diffusé par l'objet à la somme des champs rayonnés par chaque élément de volume. Étant donné que le champ rayonné par un dipôle est connu, il semble que le champ puisse être calculé en tout point aisément à l'aide du résultat discuté ci-dessus. Ceci est exact à une exception près. Lorsque l'on cherche à évaluer le champ à l'intérieur de l'objet, c'est-à-dire, au sein même de la distribution de courants, on rencontre le problème de l'autoéclairage et l'on ne peut plus appliquer le résultat. Ce problème est en fait le même problème que celui qui se pose dans le cadre de la théorie de champ local.

Le point de départ de la discussion est la solution classique des potentiels retardés en régime monochromatique. Pour le potentiel vecteur, la solution s'écrit :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \mathbf{j}(\mathbf{r}') \frac{\exp(ikR)}{R} d^3\mathbf{r}', \quad (1.21)$$

où $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Cette solution générale s'applique à tout type de problème. Ainsi, dans le cas d'une source de lumière éclairant un objet qui diffuse la lumière, les courants peuvent se décomposer en deux types de courants : d'une part, les courants \mathbf{j}_{inc} au sein de la source qui rayonnent le champ incident \mathbf{E}_{inc} et d'autre part, les courants induits $\mathbf{j}_{ind} = -i\omega\epsilon_0(\epsilon_r - 1)\mathbf{E}$ au sein de l'objet. Le rayonnement de ces derniers est ce que l'on appelle habituellement le champ diffusé. Il sera utile par la suite de ré-écrire la contribution des courants induits au potentiel vecteur sous la forme :

$$\mathbf{A}_{ind}(\mathbf{r}) = \frac{-i\omega}{c^2} \int (\epsilon_r - 1) \mathbf{E} G(R) d^3\mathbf{r}', \quad (1.22)$$

où l'on a introduit la fonction de Green scalaire $G(R) = \exp(ikR)/4\pi R$. A l'aide du potentiel vecteur, il est possible d'exprimer le champ électrique en tout point, aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur des objets diffusants. En travaillant en jauge de Lorentz, on obtient :

$$\mathbf{E} = i\omega\mathbf{A} - \mathbf{grad}\phi = i\omega\left(\mathbf{A} + \frac{1}{k^2}\mathbf{grad}\mathbf{div}\mathbf{A}\right). \quad (1.23)$$

En remplaçant \mathbf{A} par sa valeur (1.22), il devient :

$$\mathbf{E} = k^2 \left(\mathbf{I} + \frac{1}{k^2} \mathbf{grad}\mathbf{div} \right) \int (\epsilon_r - 1) G(R) \mathbf{E} d^3\mathbf{r}'. \quad (1.24)$$

Le résultat ci-dessus est l'expression générale du champ rayonné par un système quelconque de courants. Il est utile de séparer explicitement les effets des courants \mathbf{j}_{inc} existant à l'intérieur de la source qui créent \mathbf{E}_{inc}

et la contribution des courants induits. Si l'on sépare les deux contributions et que l'on restreint l'intégration sur le volume contenant les courants induits, on obtient :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{inc} + k^2 \left(\mathbf{I} + \frac{1}{k^2} \mathbf{grad div} \right) \int (\epsilon_r - 1) G(R) \mathbf{E} d^3 \mathbf{r}' . \quad (1.25)$$

Ce résultat est valable aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur des milieux matériels pouvant exister. Toutefois, son utilisation est un peu plus délicate lorsque le point d'observation se trouve à l'intérieur de l'objet. Cela est dû au fait que le point d'observation étant près des sources, il existe des singularités. Nous allons montrer quelle est leur signification physique et comment on peut les traiter mathématiquement de façon très simple.

1.4.4 Singularité du tenseur de Green et champ local

D'un point de vue mathématique, la dérivation sous le signe somme ne pose pas de problème tant que le point d'observation est à l'extérieur du domaine d'intégration, c'est-à-dire, à l'extérieur du diffuseur. En revanche, lorsqu'il se trouve à l'intérieur, l'intégrand n'est plus borné de sorte que l'on ne peut plus permuter dérivation et intégration. Le problème peut être traité au sens des fonctions. Il convient alors d'introduire un volume d'exclusion autour du point considéré de sorte que l'intégrale apparaisse comme la somme de deux termes :

$$\begin{aligned} & \lim_{\delta V \rightarrow 0} \mathbf{grad div} \int_{V-\delta V} [\epsilon_r(\mathbf{r}') - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}') G(R) d^3 \mathbf{r}' \\ & + \lim_{\delta V \rightarrow 0} \mathbf{grad div} \int_{\delta V} [\epsilon_r(\mathbf{r}') - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}') G(R) d^3 \mathbf{r}' . \end{aligned}$$

Il est possible de permuter dérivation et intégration dans le premier terme puisqu'il n'y a plus de singularité dans le domaine d'intégration. Le second terme est un peu plus délicat à évaluer. On trouvera le détail du calcul dans le livre de J. van Bladel [15]. Un calcul analogue est effectué dans l'appendice du livre de Born et Wolf [10], pour un volume d'exclusion sphérique. Cela étant, le résultat peut être obtenu de façon évidente en remarquant que ce terme fournit le champ créé au centre d'une sphère par une distribution uniforme de polarisation. En effet, puisque le rayon de la sphère tend vers zéro, les effets de retard sont négligeables et l'on se trouve face à un problème d'électrostatique bien connu. Cette contribution au champ vaut $-\mathbf{P}/3\epsilon_0$. Finalement, on peut écrire le champ sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= \mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}) \\ &+ k^2 \lim_{\delta V \rightarrow 0} \int_{V-\delta V} \left[\mathbf{I} + \frac{1}{k^2} \mathbf{grad div} \right] [\epsilon_r(\mathbf{r}') - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}') G(R) d^3 \mathbf{r}' \\ &- \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r})}{3\epsilon_0} . \end{aligned} \quad (1.26)$$

Remarquons que le fait d'introduire un volume d'exclusion puis de le faire tendre vers zéro est par définition l'évaluation de l'intégrale au sens d'une valeur principale. Passons maintenant à l'interprétation physique du résultat. Il apparaît que le champ au point \mathbf{r} est la somme de trois termes. Les deux premiers termes sont dus aux courants extérieurs au volume d'exclusion. Ce sont le champ incident et le champ créé par la matière environnant le point considéré à l'exclusion de l'autoéclairement. La somme des deux termes est précisément ce que l'on appelle habituellement *le champ local*, c'est-à-dire le champ qui éclaire la matière placée à l'intérieur du volume d'exclusion. Le dernier terme est le champ créé par les courants induits situés à l'intérieur du volume d'exclusion.

On peut ré-écrire le résultat sous une forme légèrement différente en introduisant un tenseur. Il suffit de remarquer que l'on a l'égalité :

$$-\frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} = \int [\epsilon_r - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}') \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{3} d^3 \mathbf{r}' .$$

On obtient ainsi :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{inc} + k_0^2 \int \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\epsilon_r(\mathbf{r}') - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' , \quad (1.27)$$

avec

$$\vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = VP \left[\vec{\vec{I}} + \frac{1}{k_0^2} \mathbf{grad} \mathbf{div} \right] G(R) - \frac{\vec{\vec{I}}}{3k_0^2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad (1.28)$$

où VP indique que l'intégrale est calculée au sens d'une valeur principale³.

En effectuant les dérivations, on retrouve le tenseur de Green que nous avons introduit dans le cas du rayonnement du dipôle à une différence près : le tenseur de Green est maintenant défini en $\mathbf{r} = 0$ où il contient une singularité de Dirac, le reste de l'intégrale est défini au sens d'une valeur principale. On retrouve également dans la structure du tenseur les deux contributions au champ : la valeur principale est le champ local tandis que la singularité est le terme d'autoéclairement.

Une deuxième approche consiste à traiter le problème au sens des distributions. Le tenseur de Green peut être calculé directement à partir de sa définition en tant que solution de l'équation différentielle :

$$\mathbf{rot} \mathbf{rot} \vec{\vec{G}} + k_0^2 \vec{\vec{G}} = \vec{\vec{I}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') . \quad (1.29)$$

C'est le point de vue que l'on trouvera dans le chapitre 4. On trouvera une analyse détaillée du tenseur dans les références [13, 15–17].

1.4.5 Équation intégrale pour le champ électrique

L'équation (1.26) donne une expression du champ qui est valable en tout point. Si l'on restreint le domaine au volume des objets diffusants, on obtient une équation intégrale pour le champ électrique au sein des objets. On trouvera dans le chapitre 4 une autre démonstration du résultat ainsi qu'une discussion des méthodes de résolution numérique du problème (voir aussi le livre de R. Harrington [12] pour une discussion générale de la méthode des moments).

3. Il est utile de remarquer ici que la forme du volume d'exclusion a un rôle important. Si l'on choisit un volume de forme parallélépipédique, la contribution électrostatique du parallélépipède ne vaut plus $-\mathbf{P}/3\epsilon_0$. La valeur du champ ne devant pas dépendre du choix de la forme du volume d'exclusion, cela signifie que la valeur de l'intégrale effectuée sur le volume extérieur change également de sorte que la somme des deux contributions reste constante. Ceci doit être pris en compte lorsque l'on veut effectuer un modèle numérique avec des volumes d'échantillonnage de formes variables ou bien un modèle microscopique d'un matériau.

Chapitre 2

Modélisation de la microscopie optique de champ proche

Sommaire

2.1	Introduction	41
2.2	Détection de champs confinés	42
2.2.1	Position du problème	42
2.2.2	Application du théorème de réciprocité	42
2.2.3	Comment déterminer le champ réciproque?	44
2.2.4	Applications : effets de polarisation et réponse spectrale	45
2.3	Imagerie de structures diélectriques localisées	46
2.3.1	Position du problème	46
2.3.2	Application du théorème de réciprocité	49
2.3.3	Calcul du signal mesuré	50
2.3.4	Concept de réponse impulsionnelle : validité et utilité	50
2.3.5	Cas des microscopes sans ouverture	51
2.4	Conclusion	52

2.1 Introduction

Datant d'une quinzaine d'années [18, 19], les techniques d'optique de champ proche permettent notamment d'obtenir des images de structures surfaciques avec une résolution sub-longueur d'onde, et de mesurer des champs électromagnétiques confinés [20–23]. Citons par exemple la détection et/ou l'excitation localisée de plasmons de surface [24–27], la spectroscopie locale (molécules isolées, particules métalliques, etc.) [28–31] ou la mesure de modes localisés sur des surfaces désordonnées [32, 33].

Dès le début des années 1990, les premiers modèles théoriques et calculs numériques ont été développés [3, 4, 34, 35]. Le problème est complexe, car il nécessite de traiter l'interaction électromagnétique en champ proche entre deux objets comportant des structures ayant des échelles pouvant atteindre le nanomètre, et dont l'un au moins est macroscopique (la pointe). Au cours des dix dernières années, le développement de méthodes numériques performantes et de modèles analytiques ont permis de comprendre, dans une certaine mesure, les mécanismes de formation des images et l'influence des divers paramètres (polarisation, mode d'illumination et de détection, cohérence, etc.). Pour une revue des différentes méthodes et modèles, voir par exemple les références [5, 6].

Dans ce chapitre, nous nous proposons de montrer comment obtenir une expression générale (et exacte) du signal mesuré par un microscope optique de champ proche. Nous examinons séparément le cas de la mesure de champs électromagnétiques confinés (spectroscopie d'émission, détection d'ondes de surface, etc.) et le cas de l'imagerie de structures diélectriques localisées (microscopie de surfaces). L'outil fondamental de l'approche présentée est le théorème de réciprocité, dont différentes formulations sont rappelées en annexe. Les fondements de cette approche ont été présentés antérieurement dans la référence [6] (section 7). Notons que le théorème de réciprocité est très utilisé en théorie des antennes [36, 37], et qu'il

a été également utilisé pour modéliser l'émission de lumière en microscopie électronique à effet tunnel (STM) [38].

L'intérêt des résultats obtenus est de donner explicitement une expression de la grandeur mesurée en microscopie optique de champ proche. De plus, ils mettent en évidence la complémentarité entre modèles et simulations numériques dans la compréhension des mécanismes de formation des images. À titre d'illustration, nous expliquons le comportement en polarisation et la réponse spectrale d'un microscope sans ouverture utilisant une pointe métallique. Nous discutons également la validité et l'utilité du concept de réponse impulsionnelle d'un microscope optique en champ proche.

2.2 Détection de champs électromagnétiques confinés

2.2.1 Position du problème

Dans cette partie, on s'intéresse à la détection d'un champ électromagnétique émis par une structure quelconque. La situation expérimentale est présentée sur la figure 2.1 *a*. La structure émettant le champ à détecter est décrite par une densité de courant volumique monochromatique $\mathbf{j}_{exp}(\omega)$. Cette densité de courant représente une source primaire (décrivant par exemple la fluorescence d'une molécule à la fréquence ω) ou un courant induit par une source externe $\mathbf{j}_{sou}(\omega)$, supposée ponctuelle et placée en champ lointain. Ce second cas est, par exemple, celui d'une résonance plasmon dans une particule métallique excitée par un laser. Les champs rayonnés par la densité de courant \mathbf{j}_{exp} sont notés \mathbf{E}_{exp} (champ électrique) et \mathbf{H}_{exp} (champ magnétique). Notons qu'il s'agit des champs émis *en présence de la pointe* et de tout le système de détection/illumination, représenté symboliquement par la boîte carrée sur la figure 2.1.

Afin d'obtenir une expression explicite du champ \mathbf{E}_{det} au niveau du détecteur, il est utile de considérer la situation fictive représentée sur la figure 2.1 *b*, appelée situation *réciroque*. Dans cette situation, la pointe et le système de détection/illumination sont éclairés par une source ponctuelle de densité de courant $\mathbf{j}_{rec}(\omega)$ placée à la position du détecteur, *en l'absence de la structure* créant le champ expérimental à mesurer. Les champs créés dans cette situation en un point quelconque de l'espace sont désignés par \mathbf{E}_{rec} et \mathbf{H}_{rec} .

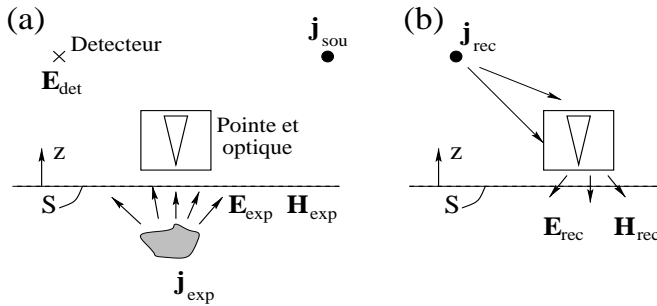


FIG. 2.1: *a*) : Représentation d'une situation expérimentale de détection d'un champ confiné. On note \mathbf{r}_{sou} et \mathbf{r}_{det} les positions de la source et du détecteur. *b*) : situation réciroque (fictive), dans laquelle le système (pointe + optique) est éclairé par une source ponctuelle placée à la position du détecteur.

2.2.2 Application du théorème de réciprocité

En appliquant le théorème de réciprocité (forme 2 de l'annexe) aux deux situations de la figure 2.1, on obtient :

$$\mathbf{E}_{det} \cdot \mathbf{j}_{rec} = \mathbf{E}_{rec}(\mathbf{r}_{sou}) \cdot \mathbf{j}_{sou} + \int_S (\mathbf{E}_{exp} \times \mathbf{H}_{rec} - \mathbf{E}_{rec} \times \mathbf{H}_{exp}) \cdot \mathbf{e}_z d\mathbf{p}, \quad (2.1)$$

où $d\mathbf{p} = dx dy$ et \mathbf{e}_z est le vecteur unitaire de l'axe z . Le premier membre de l'équation (2.1) représente une composante du champ au niveau du détecteur dans la situation expérimentale. Le premier terme du second membre représente un terme de rayonnement direct de la source externe (par exemple, le laser) vers le détecteur. Il est nul lorsque la situation expérimentale ne comporte pas de source externe excitatrice à la fréquence ω (par exemple détection de fluorescence de molécule).

Afin de simplifier l'équation (2.1), nous utilisons la représentation en ondes planes (ou spectre angulaire) des champs (voir par exemple la référence [8] chap. 2, et le chapitre 1 de ce livre). Dans la région située entre la structure émettrice et la pointe, le champ électrique expérimental s'écrit :

$$\mathbf{E}_{exp}(\mathbf{p}, z) = \int \mathbf{e}_{exp}^+(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p} + i\gamma z) d\mathbf{q} + \int \mathbf{e}_{exp}^-(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p} - i\gamma z) d\mathbf{q}, \quad (2.2)$$

où $\mathbf{r} = (\mathbf{p}, z)$ et $\gamma(\mathbf{q}) = (k^2 - \mathbf{q}^2)^{1/2}$, avec $k = \omega/c$ et la détermination $\text{Re}(\gamma) > 0$ et $\text{Im}(\gamma) > 0$. Les intégrales sur le vecteur d'onde parallèle \mathbf{q} sont étendues à $0 < |\mathbf{q}| < \infty$. Les ondes planes se propageant (ou décroissant pour les ondes évanescentes) vers les $z > 0$ ont des amplitudes notées $\mathbf{e}_{exp}^+(\mathbf{q})$, alors que celles se propageant (ou décroissant) vers les $z < 0$ ont des amplitudes notées $\mathbf{e}_{exp}^-(\mathbf{q})$. Tous les autres champs peuvent se décomposer de la même façon. Cependant, les champs \mathbf{E}_{rec} et \mathbf{H}_{rec} de la situation réciproque (fig. 2.1 b) ne comportent que des ondes se propageant (ou décroissant) vers les $z < 0$, du fait de l'absence de sources dans le demi-espace inférieur. Notons qu'il serait possible d'inclure un substrat plan dans la géométrie réciproque, ce qui n'est pas fait ici par souci de simplicité. La situation complète est étudiée dans la référence ([39]).

En introduisant les spectres angulaires des champs expérimentaux et réciproques dans l'intégrale de l'équation (2.1), on obtient après quelques calculs :

$$\mathbf{E}_{det} \cdot \mathbf{j}_{rec} = \mathbf{E}_{rec}(\mathbf{r}_{sou}) \cdot \mathbf{j}_{sou} - \frac{8\pi^2}{\omega\mu_0} \int \gamma(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{rec}(-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{e}_{exp}^+(\mathbf{q}) d\mathbf{q}, \quad (2.3)$$

où l'intégrale est étendue à $0 < |\mathbf{q}| < \infty$. Une expression équivalente est obtenue en repassant dans l'espace direct pour les champs intervenant dans l'intégrale. Elle s'écrit :

$$\mathbf{E}_{det} \cdot \mathbf{j}_{rec} = \mathbf{E}_{rec}(\mathbf{r}_{sou}) \cdot \mathbf{j}_{sou} - \frac{2i}{\omega\mu_0} \int_S \left[\frac{\partial}{\partial z} \mathbf{E}_{rec}(\mathbf{p}, z) \right] \cdot \mathbf{E}_{exp}^+(\mathbf{p}, z) d\mathbf{p}, \quad (2.4)$$

où l'intégrale est cette fois étendue à la surface S de la figure 2.1 (plan $z = cte$).

Les deux équations (2.3) et (2.4) sont des expressions exactes du champ électrique mesuré au niveau du détecteur dans la situation expérimentale. Chacune d'elles décrit le couplage entre ce champ et le champ émis par la structure observée sous forme d'une intégrale faisant intervenir le champ de la situation réciproque. Selon les cas, l'une ou l'autre des formulations peut être utilisée :

- L'expression (2.4) (espace direct) montre que le champ détecté est donné par une intégrale de recouvrement entre le champ expérimental et la dérivée par rapport à z du champ réciproque. Cette dernière joue le rôle d'une fonction de réponse de l'instrument, décrivant aussi bien la localisation spatiale de la détection que la réponse spectrale, ou encore la réponse en polarisation.
- L'expression (2.3) (espace de Fourier) montre comment chaque fréquence spatiale \mathbf{q} du champ expérimental est détectée. Le facteur de couplage est proportionnel à $\mathbf{e}_{rec}(-\mathbf{q})$, montrant que pour qu'une fréquence \mathbf{q} donnée soit détectée efficacement, il faut que cette fréquence soit présente dans le spectre du champ diffusé par la pointe lorsqu'elle est éclairée depuis le détecteur. En d'autres termes, seule une pointe créant de hautes fréquences spatiales du champ lorsqu'elle est éclairée en champ lointain permet de détecter les hautes fréquences spatiales d'un champ proche localisé.

Notons qu'une expression ayant la même structure que l'équation (2.4) a été obtenue comme généralisation de la formule de Bardeen, développée pour l'effet tunnel électronique entre deux électrodes [40]. Ce résultat montre notamment que le SNOM et le STM (microscope électronique à effet tunnel) peuvent être modélisés avec le même formalisme.

2.2.3 Comment déterminer le champ réciproque ?

Il apparaît clairement que la grandeur clé à connaître est le champ réciproque. C'est elle qui caractérise complètement l'effet de la pointe et de tout le système de détection. En général, ce champ est solution d'un problème de diffraction par une structure complexe. On peut alors avoir recours à des simulations numériques pour le déterminer, au moins dans des géométries simplifiées. Cependant, dans certains cas, des modèles sont disponibles et permettent de décrire le comportement de la pointe en champ proche. Par exemple, dans le cas d'un microscope en mode collection utilisant une pointe métallisée avec ouverture, le champ réciproque est le champ émis par cette ouverture lorsqu'elle est éclairée par des modes guidés incidents. Ce champ peut être calculé numériquement [35], mais également décrit, par exemple, par le modèle de Bethe-Bouwkamp [41–43]. Un autre cas intéressant est celui des microscopes sans ouverture [44–46]. Dans le cas des montages utilisant des pointes coniques métalliques, le champ réciproque au voisinage de la pointe peut-être décrit à l'aide d'un modèle introduit en optique de champ proche par H. Cory *et al.* [47]. Dans ce modèle, la pointe est un cône infini parfaitement conducteur, et le champ est calculé dans la zone correspondant à $kr \ll 1$, où r est la distance à l'extrémité du cône (voir fig. 2.2). Notons que de nombreux modèles décrivant la champ au voisinage d'objets singuliers (cônes, dièdres, etc.) sont répertoriés dans les références [15, 48]. Lorsque le cône de la figure 2.2 est éclairé par une source

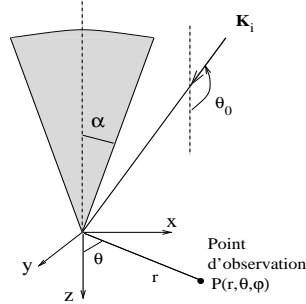


FIG. 2.2: Géométrie de la pointe, modélisée par un cône parfaitement conducteur, de demi-angle α .

ponctuelle placée en champ lointain (le champ incident est alors assimilable à une onde plane), le champ diffracté à courte distance de l'extrémité ($kr \ll 1$) s'écrit [48] :

$$\mathbf{E} = k(kr)^{\nu-1} \sin \beta \left[\mathbf{u}_r + \frac{\mathbf{u}_\theta}{\nu} \frac{\partial}{\partial \theta} \right] a(\theta_o, \theta, \alpha), \quad (2.5)$$

où a est une fonction de l'angle d'incidence θ_o , de l'angle d'observation θ et du demi-angle d'ouverture du cône α . Les autres paramètres qui interviennent sont $k = \omega/c$, l'angle de polarisation β de l'onde incidente ($\beta = 0$ lorsque le champ électrique incident est perpendiculaire au plan d'incidence, $\beta = \pi/2$ lorsque le champ électrique incident est dans le plan d'incidence). \mathbf{u}_r et \mathbf{u}_θ sont les vecteurs unitaires en coordonnées sphériques. ν est un nombre réel positif, vérifiant $\nu \leq 1$, et qui dépend de l'angle du cône uniquement. Il est important de remarquer que le champ à courte distance de l'extrémité du cône a une structure spatiale qui ne dépend pas des conditions d'éclairement (direction d'incidence et polarisation). Celles-ci interviennent dans un préfacteur qui est un terme d'amplitude uniquement. Ajoutons qu'à plus grande distance de la pointe (où si la polarisation incidente correspond à $\beta = 0$), le terme singulier de l'équation (2.5) n'est plus suffisant pour décrire le champ et que des termes supplémentaires du développement doivent être pris en compte [48].

L'expression (2.5) permet de décrire le champ réciproque au voisinage de la pointe. On peut par exemple l'utiliser pour calculer la fonction de réponse $(\partial/\partial z)\mathbf{E}_{rec}$ intervenant dans l'équation (2.4). La dépendance spatiale des composantes z et x de cette fonction est représentée sur la figure 2.3.

On observe tout d'abord que la composante selon z (fig. 2.3 a) est celle qui domine en amplitude, montrant que la composante selon z du champ expérimental sera préférentiellement détectée (du fait du produit

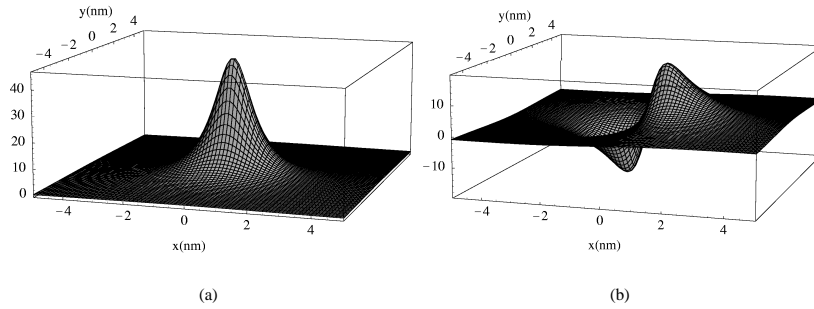


FIG. 2.3: Composantes selon z en (a) et x en (b) de la fonction $(\partial/\partial z)\mathbf{E}_{rec}$ en fonction de la position $\mathbf{p} = (x, y)$ dans un plan perpendiculaire à l'axe de la pointe. Distance de l'extrémité : $z = 1$ nm. Le cône a une demi-angle $\alpha = 3^\circ$.

scalaire intervenant dans l'expression (2.4)). De plus, la largeur à mi-hauteur de la fonction de réponse donne une idée de la résolution attendue. Une discussion fine de la résolution limite doit nécessairement prendre en considération le rayon de courbure non nul de la pointe. Néanmoins, cette approche permet de montrer que la diffusion multiple pointe-échantillon n'est pas nécessaire pour atteindre une haute résolution. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous discuterons le concept de réponse impulsionnelle.

2.2.4 Applications : effets de polarisation et réponse spectrale

Afin d'illustrer (et également de valider) l'approche qui vient d'être présentée, nous montrons qu'elle permet d'expliquer quantitativement le comportement en polarisation et la réponse spectrale d'un microscope sans ouverture utilisant une pointe métallique.

Un étude expérimentale [49] a permis de mesurer le signal obtenu en réflexion sur un substrat plan de silicium en fonction de la polarisation de l'onde incidente. La détection est effectuée dans la direction normale au substrat. L'état de polarisation est décrit par l'angle β ($\beta = 0$ pour une polarisation s ou TE , $\beta = \pi/2$ pour une polarisation p ou TM). Le résultat obtenu est représenté figure 2.4 (voir réf. [49] pour plus de détails). Le résultat obtenu peut être expliqué à l'aide de l'expression (2.4). Le champ reçu par le détecteur est celui décrit par le terme intégral qui implique le champ amplifié à l'extrémité de la pointe (le premier terme du membre de droite de l'équation (2.4) donne une contribution négligeable dans ce montage). Lorsque celle-ci est à distance nanométrique de la surface, le champ expérimental (éclairant la pointe) est principalement le champ amplifié par l'effet de pointe et réfléchi par la surface. Le champ \mathbf{E}_{exp}^+ est alors proportionnel au champ de l'équation (2.5), et donc à $\sin\beta$. Le signal mesuré, proportionnel au module au carré du champ au niveau du détecteur est alors proportionnel à $\sin^2\beta$. Ce comportement est très proche de celui qui est obtenu expérimentalement (voir fig. 2.4). Il faut souligner que ce comportement n'est pas celui qui serait obtenu en modélisant la pointe par une petite sphère dipolaire.

Un autre comportement non trivial du microscope sans ouverture est sa réponse spectrale. Il a été observé récemment [31] que, dans le cas de pointes métalliques, la réponse dans le visible n'est pas plate, et qu'elle dépend de la géométrie de la pointe (l'angle d'ouverture pour une pointe conique). Les résultats expérimentaux pour deux pointes différentes sont présentés sur la figure 2.5. Les mesures sont effectuées en réflexion, en géométrie confocale, sur un miroir plan d'aluminium (réponse spectrale plate dans le visible, avec coefficient de réflexion $R = 0.9$). Les spectres présentés sont normalisés par les spectres obtenus en réflexion en champ lointain (voir la référence [31] pour plus de détails). Le comportement spectral peut également être étudié en utilisant l'expression (2.4). Le champ près de l'extrémité de la pointe est décrit par le modèle de l'équation (2.5), dont la dépendance en fréquence est ω^ν , où ν dépend uniquement de l'angle d'ouverture du cône [48]. Ce modèle décrit bien le champ réciproque \mathbf{E}_{rec} . Le champ expérimental \mathbf{E}_{exp}^+

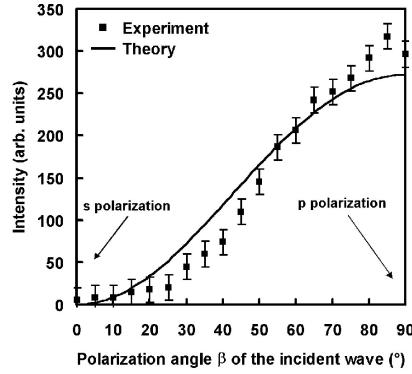


FIG. 2.4: Réponse d'un microscope sans ouverture utilisant une pointe en tungstène en fonction de la polarisation du champ incident (décrite par l'angle de polarisation β). La courbe théorique correspond à une évolution proportionnelle à $\sin^2 \beta$. D'après [49].

contient plusieurs contributions, dont le champ incident réfléchi par l'interface (n'ayant pas interagi avec la pointe) et le champ exalté par la pointe et réfléchi par l'interface. Ce dernier s'écrit sous la forme du champ donné par l'équation (2.5) multiplié par un facteur de réflexion ne dépendant pas ici de la fréquence. Dans le cas d'une détection confocale comme celle de la référence [31] et de la figure 2.5, le signal provient de l'interférence entre ces deux contributions. Il est donc proportionnel au terme intégral de l'équation (2.4), dans lequel à la fois \mathbf{E}_{rec} et $\mathbf{E}_{\text{exp}}^+$ sont décrits par l'équation (2.5). Le signal est donc proportionnel à $\omega^{2\nu-1}$. Pour divers demi-angles d'ouverture de la pointe conique, le signal prédit par le modèle en fonction de la longueur d'onde ($\lambda = 2\pi c/\omega$) est représenté sur la figure 2.6. On observe un excellent accord avec les résultats expérimentaux.

Il faut noter que la dépendance spectrale ne peut pas être étudiée avec un modèle électrostatique pour décrire le champ au voisinage de la pointe, même si un tel modèle est capable de prédire correctement la structure spatiale du champ à courte distance [50]. Là encore, le résultat qui serait obtenu en modélisant la pointe par un dipôle serait erroné. On obtiendrait une dépendance spectrale en ω^4 , en contradiction avec l'expérience. Il semble donc que le modèle de sphère dipolaire, souvent utilisé pour décrire en première approche les images obtenues en microscopie sans ouverture [51, 52], ne permette pas de décrire (même qualitativement) les microscopes utilisant des pointes coniques métalliques. *Les résultats présentés montrent l'importance d'un modèle réaliste de pointe (prenant en compte sa géométrie macroscopique) pour l'étude de la spectroscopie en champ proche.*

2.3 Imagerie de structures diélectriques localisées

2.3.1 Position du problème

Dans cette seconde partie, nous nous intéressons à l'imagerie d'une structure de surface. Nous la décrivons par une constante diélectrique (généralisée) $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$, qui pourrait être éventuellement un tenseur permettant de décrire un milieu anisotrope (par exemple magnéto-optique). L'objectif est, cette fois, d'obtenir une expression reliant le champ reçu par le détecteur à la constante diélectrique de l'échantillon (plus généralement aux courants induits dans l'échantillon). Cette expression est utile pour discuter du mécanisme de formation des images. Elle permet également de comprendre sous quelles conditions une réponse impulsionnelle peut être introduite. Le montage expérimental est représenté schématiquement sur la figure 2.7 a. On raisonne sur une configuration de microscope à pointe sans ouverture en réflexion, mais le

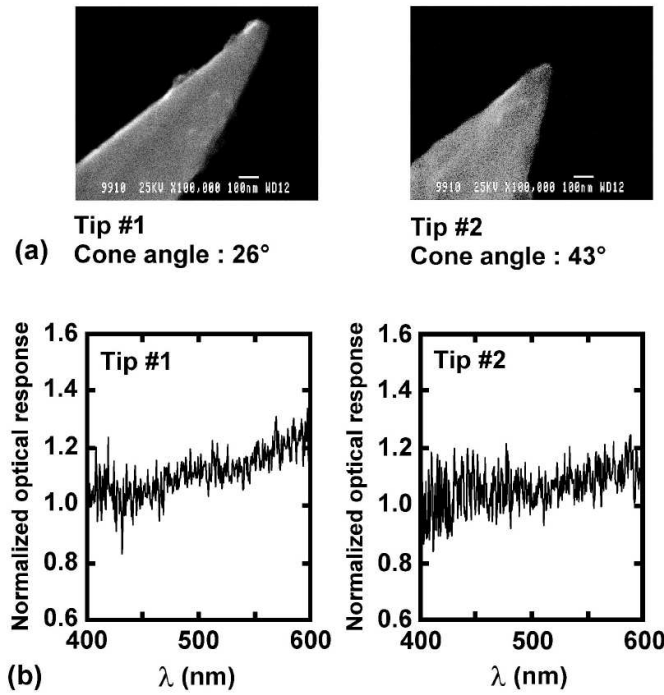


FIG. 2.5: a) : image de deux pointes en tungstène utilisées pour mesurer la réponse spectrale d'un microscope sans ouverture. b) : réponse spectrale mesurée dans le domaine visible pour chacune des pointes. D'après [31].

résultat peut être généralisé à tout type de montage. Bien que l'approche repose également sur le théorème de réciprocité, nous allons utiliser une démarche différente de celle de la partie précédente. Pour ce faire, nous allons introduire une géométrie de référence, qui est celle de la figure 2.7 a, en l'absence de l'échantillon. En revanche, le substrat plan qui supporte l'échantillon est inclus dans la géométrie de référence. Le champ correspondant à cette géométrie sera noté $\mathbf{E}_{exp}^{(0)}$. Il est créé par la source de la situation expérimentale, représentée par la densité volumique de courant \mathbf{j}_{sou} .

Un fonction de Green $\vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ (tensorielle) peut être introduite pour décrire la géométrie de référence. Elle vérifie l'équation (voir les chapitres 1 et 4 de ce livre) :

$$\nabla \times \nabla \times \vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - k^2 \epsilon_{ref}(\mathbf{r}, \omega) \vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \vec{\mathbf{I}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad (2.6)$$

où $\vec{\mathbf{I}}$ désigne le tenseur unité et ϵ_{ref} désigne la constante diélectrique dans le système de référence (pointe, substrat, optique de détection/illumination, etc. mais sans échantillon). Dans la suite, on supprime les dépendances en ω de toutes les grandeurs, afin d'alléger les notations.

La fonction de Green permet d'exprimer explicitement le champ dans la situation de référence :

$$\mathbf{E}_{exp}^{(0)}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \int \vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}_{sou}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' . \quad (2.7)$$

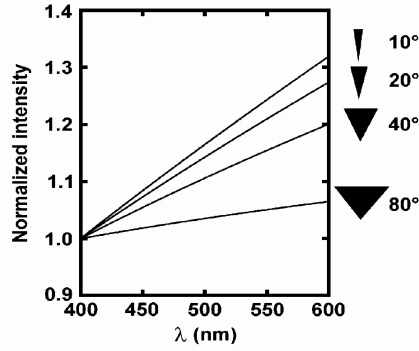


FIG. 2.6: Réponse spectrale théorique pour différentes valeurs de l'angle de la pointe. Le signal (en ordonnée) est modélisé par l'expression (2.4), avec un champ réciproque décrit par le champ de l'équation (2.5). D'après [31].

L'intégrale dans l'équation (2.7) est étendue au volume de la source.

Si l'on considère maintenant le système expérimental complet de la figure 2.7 a, on peut décrire l'échantillon comme une modification $\Delta\epsilon(\mathbf{r})$ de la constante diélectrique du système de référence. La constante diélectrique du système complet est alors :

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_{ref}(\mathbf{r}) + \Delta\epsilon(\mathbf{r}) . \quad (2.8)$$

Le champ électrique \mathbf{E}_{exp} dans la situation expérimentale vérifie l'équation :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}_{exp}(\mathbf{r}) - k^2 \epsilon_{ref}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_{exp}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \mathbf{j}_{sou}(\mathbf{r}) + k^2 \Delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}_{exp}(\mathbf{r}) . \quad (2.9)$$

On voit que la variation de constante diélectrique fait apparaître un terme source supplémentaire, qui est le terme source du champ diffusé par l'échantillon. En utilisant la fonction de Green solution de l'équation (2.6), on peut écrire le champ dans la situation expérimentale sous la forme :

$$\mathbf{E}_{exp}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{exp}^{(0)}(\mathbf{r}) + k^2 \int_{V_{ech}} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta\epsilon(\mathbf{r}') \mathbf{E}_{exp}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' . \quad (2.10)$$

Notons qu'il ne s'agit pas d'une expression explicite de \mathbf{E}_{exp} , mais d'une équation intégrale équivalente à l'équation (2.9). L'intégrale est étendue à toute la zone où $\Delta\epsilon(\mathbf{r})$ n'est pas nul, c'est-à-dire au volume de l'échantillon.

L'équation (2.10) permet d'exprimer le champ $\mathbf{E}_{exp}(\mathbf{r}_{det})$ reçu par le détecteur et noté \mathbf{E}_{det} :

$$\mathbf{E}_{det} = \mathbf{E}_{exp}^{(0)}(\mathbf{r}_{det}) + k^2 \int_{V_{ech}} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{det}, \mathbf{r}') \Delta\epsilon(\mathbf{r}') \mathbf{E}_{exp}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' . \quad (2.11)$$

Cette équation relie le champ au niveau du détecteur au courant induit dans l'échantillon, grâce au tenseur de Green $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}$ du système de référence. En général, la détermination de $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}$ pour une telle géométrie n'est pas simple, et ne peut être effectuée que numériquement [5]. Cependant, calculer $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{det}, \mathbf{r}')$ revient à calculer la réponse en champ lointain (détecteur) à une source ponctuelle placée entre la pointe et le substrat. Nous allons voir comment, grâce au théorème de réciprocité, on peut se ramener à la détermination (parfois plus aisée) de la réponse en champ proche à une source ponctuelle placée en champ lointain.

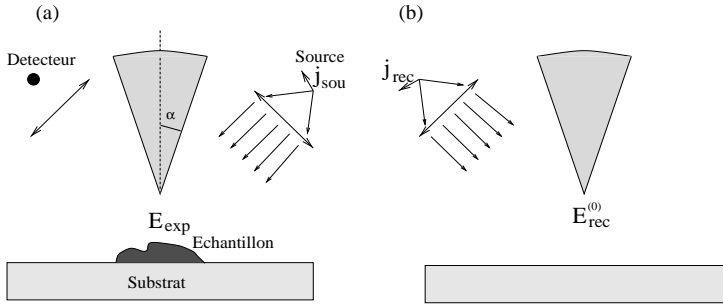


FIG. 2.7: a) : vue schématique d'un montage de microscopie à pointe sans ouverture. La source est représentée par une densité de courant \mathbf{j}_{sou} placée en champ lointain. b) : situation réciproque (fictive) dans laquelle le système (pointe + optique + substrat) est éclairé par une source ponctuelle de densité de courant \mathbf{j}_{rec} placée à la position du détecteur.

2.3.2 Application du théorème de réciprocité

Considérons une source ponctuelle placée à la position \mathbf{r}_{det} du détecteur, dans la géométrie de référence. Cette situation *réciproque* est représentée sur la figure 2.7 b. La source ponctuelle est décrite par sa densité de courant $\mathbf{j}_{\text{rec}}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_{\text{rec}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{det}})$.

En multipliant l'équation (2.10) par $\mathbf{j}_{\text{rec}}(\mathbf{r})$ et en intégrant sur \mathbf{r} , on obtient :

$$\mathbf{j}_{\text{rec}} \cdot \mathbf{E}_{\text{det}} = \mathbf{j}_{\text{rec}} \cdot \mathbf{E}_{\text{exp}}^{(0)}(\mathbf{r}_{\text{det}}) + k^2 \int_{V_{\text{ech}}} \mathbf{j}_{\text{rec}} \cdot \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{\text{det}}, \mathbf{r}') \Delta \epsilon(\mathbf{r}') \mathbf{E}_{\text{exp}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (2.12)$$

Cette relation peut-être transformée en utilisant le théorème de réciprocité, formulé à partir du tenseur de Green $\vec{\mathbf{G}}$ (forme 3 de l'annexe). On a en effet :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{\text{rec}} \cdot \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{\text{det}}, \mathbf{r}') \mathbf{E}_{\text{exp}}(\mathbf{r}') &= \mathbf{E}_{\text{exp}}(\mathbf{r}') \cdot \vec{\mathbf{G}}^T(\mathbf{r}_{\text{det}}, \mathbf{r}') \mathbf{j}_{\text{rec}} \\ &= \mathbf{E}_{\text{exp}}(\mathbf{r}') \cdot \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_{\text{det}}) \mathbf{j}_{\text{rec}} \\ &= \mathbf{E}_{\text{exp}}(\mathbf{r}') \cdot \frac{\mathbf{E}_{\text{rec}}^{(0)}(\mathbf{r}')}{i\omega\mu_0}, \end{aligned}$$

où l'exposant T désigne le tenseur transposé. On peut alors récrire l'équation (2.12) sous la forme :

$$A = \mathbf{j}_{\text{rec}} \cdot \mathbf{E}_{\text{det}} = \mathbf{j}_{\text{rec}} \cdot \mathbf{E}_{\text{exp}}^{(0)}(\mathbf{r}_{\text{det}}) - i\omega\epsilon_0 \int_{V_{\text{ech}}} \mathbf{E}_{\text{rec}}^{(0)}(\mathbf{r}) \cdot \Delta \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}_{\text{exp}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.13)$$

La grandeur A est proportionnelle à l'amplitude complexe de la composante du champ au niveau du détecteur dans la direction définie par \mathbf{j}_{rec} . L'équation (2.13) montre que $A = A^{fc} + A^{ech}$ est la somme de deux termes :

$$A^{fc} = \mathbf{j}_{\text{rec}} \cdot \mathbf{E}_{\text{exp}}^{(0)}(\mathbf{r}_{\text{det}}), \quad (2.14)$$

et

$$A^{ech} = -i\omega\epsilon_0 \int_{V_{\text{ech}}} \mathbf{E}_{\text{rec}}^{(0)}(\mathbf{r}) \cdot \Delta \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}_{\text{exp}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

Le premier terme A^{fc} contribue à un fond continu et ne contient aucune information sur l'échantillon. Il décrit le rayonnement de la source vers le détecteur dans la situation expérimentale de référence (i.e. sans échantillon). Le second terme A^{ech} contient toute l'information sur l'échantillon (constante diélectrique et topographie). C'est ce terme qui est responsable du contraste optique observé lorsqu'on mesure la puissance reçue par le détecteur en fonction de la position de la pointe. Notons que les équations (2.14) et (2.15) ont déjà été obtenues, d'une manière différente, dans la référence [6].

2.3.3 Calcul du signal mesuré

Le signal mesuré est proportionnel au flux d'énergie à la position du détecteur, et donc à $|A|^2$ (le détecteur est placé en champ lointain). Remarquons que ce signal correspond au flux de la composante du champ orientée dans la direction de \mathbf{j}_{rec} , et donc à une situation expérimentale dans laquelle un analyseur (dont la direction de polarisation est orientée selon \mathbf{j}_{rec}) est placé devant le détecteur. Si la détection est effectuée sans analyseur, il faut sommer les contributions des $|A|^2$ sur les directions de polarisation possibles.

Dans de très nombreux cas, le signal diffusé par l'échantillon est très faible en amplitude par rapport à celui du système de référence : $|A^{ech}| \ll |A^{fc}|$. Le signal s'écrit alors sous la forme :

$$S = |A^{fc} + A^{ech}|^2 \simeq |A^{fc}|^2 + 2\text{Re}\{A^{fc*}A^{ech}\}, \quad (2.16)$$

où $*$ désigne le complexe conjugué. Le second terme est un terme d'interférence, qui contient toute l'information sur l'échantillon. C'est lui qui contribue à la partie dynamique du signal. On peut l'exprimer en utilisant (2.15) :

$$S_{dyn} = 2\omega\epsilon_0 \text{Im} \left\{ A^{fc*} \int_{V_{ech}} \mathbf{E}_{rec}^{(0)}(\mathbf{r}) \cdot \Delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}_{exp}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\}. \quad (2.17)$$

Deux remarques peuvent être formulées à ce stade :

- S_{dyn} est la seule partie dynamique du signal lorsque le balayage est effectué à hauteur constante (i.e. parallèlement au substrat plan). Cependant, le terme $|A^{fc}|^2$ peut dépendre (parfois fortement) de la distance pointe-substrat. Si cette distance varie au cours du balayage, les variations de $|A^{fc}|^2$ peuvent engendrer l'apparition d'un contraste dans l'image qui ne contient aucune information optique sur l'échantillon. On parle alors "d'artefacts" (ces artefacts ne seront pas discutés dans ce chapitre. Voir par exemple [53–57]).
- L'équation (2.17) ne permet d'exprimer le signal que si le champ induit dans l'échantillon $\mathbf{E}_{exp}(\mathbf{r})$ est connu. En présence de diffusion multiple, ce champ est difficile à déterminer et le recours à des simulations numériques est en général nécessaire. Dans le cas où la diffusion multiple entre l'échantillon et le système de référence est négligeable, nous allons voir comment simplifier l'équation (2.17) pour obtenir une expression explicite du signal. Cette démarche conduira naturellement au concept de réponse impulsionnelle.

2.3.4 Concept de réponse impulsionnelle : validité et utilité

Si l'échantillon diffuse faiblement le champ $\mathbf{E}_{exp}^{(0)}$ du système de référence, on peut utiliser la première approximation de Born pour évaluer l'intégrale de l'équation (2.17). Une étude du domaine de validité de cette approximation en champ proche (ou du développement perturbatif d'ordre un équivalent, voir le chapitre 3 dans ce livre) est présentée dans la référence [58–60]. Notons que cette approximation n'exclut pas une interaction forte entre la pointe et le *substrat*. Par exemple, rien n'empêche la pointe et le substrat d'être métalliques, voire d'exhiber une résonance plasmon. Ce couplage fort est alors complètement décrit par le champ $\mathbf{E}_{exp}^{(0)}$. Dans ce cadre, la partie dynamique du signal s'écrit :

$$S_{dyn} \simeq 2\omega\epsilon_0 \text{Im} \left\{ A^{fc*} \int_{V_{ech}} \mathbf{E}_{rec}^{(0)}(\mathbf{r}) \cdot \Delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}_{exp}^{(0)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\}. \quad (2.18)$$

On a cette fois un lien explicite entre le signal et la constante diélectrique de l'échantillon. Ce lien peut s'écrire sous la forme :

$$S_{dyn}(\mathbf{r}_{tip}) = \int_{V_{ech}} H(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{tip}, \omega) \Delta\epsilon(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.19)$$

où \mathbf{r}_{tip} est la position de la pointe. La grandeur H apparaît comme une *réponse impulsionnelle* décrivant la formation de l'image. Le système de référence étant invariant par translation dans la direction du plan $x-y$, on a en fait $H(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{tip}, \omega) = H(\mathbf{p} - \mathbf{p}_{tip}, z, z_{tip}, \omega)$. On a donc une véritable réponse impulsionnelle (avec

invariance par translation) lors d'un balayage à hauteur constante uniquement. L'expression complète de H s'obtient à partir de l'équation (2.18) :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{tip}, \omega) = 2\omega\epsilon_0 \text{Im} \left\{ A^{fc*} \mathbf{E}_{rec}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{tip}, \omega) \cdot \mathbf{E}_{exp}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{tip}, \omega) \right\}. \quad (2.20)$$

Remarquons que les deux champs $\mathbf{E}_{exp}^{(0)}$ et $\mathbf{E}_{rec}^{(0)}$ correspondent à deux situations de même géométrie (i.e. la géométrie de référence). Seule la position de la source change (source expérimentale réelle pour $\mathbf{E}_{exp}^{(0)}$, source fictive placée à la position du détecteur pour $\mathbf{E}_{rec}^{(0)}$). Comme dans la partie précédente, nous allons illustrer le calcul de la réponse impulsionnelle sur l'exemple des microscopes sans ouverture utilisant une pointe métallique.

2.3.5 Cas des microscopes sans ouverture

Dans ce cas, la pointe peut-être modélisée par un cône parfaitement conducteur [47]. Les deux champs $\mathbf{E}_{exp}^{(0)}$ et $\mathbf{E}_{rec}^{(0)}$ se calculent, à courte distance de la pointe, par l'expression (2.5). Dans le cas présent, ces champs doivent être évalués en présence du substrat plan, celui-ci étant inclus dans le système de référence. Pour cela, comme dans la référence [47], on ne prend en compte qu'une interaction au premier ordre entre la pointe et le substrat (supposé diélectrique et faiblement réfléchissant). On considère donc que la pointe est éclairée par deux ondes planes, l'une provenant de la source (réelle ou réciproque, chacune étant supposée ponctuelle) placée en champ lointain, et l'autre provenant de l'onde plane incidente réfléchie par la surface, et affectée d'un facteur de réflexion. Le champ entre la pointe et le substrat est alors donné par la superposition de deux champs du type de l'équation (2.5).

La réponse impulsionnelle H ainsi obtenue est représentée sur la figure 2.8. L'extrémité de la pointe est placée au point (x_{tip}, y_{tip}, z) , avec $x_{tip} = 0$, $y_{tip} = 0$ et z variable. H est tracée en fonction de x , pour $y = y_{tip}$, dans un plan juste au-dessus du substrat.

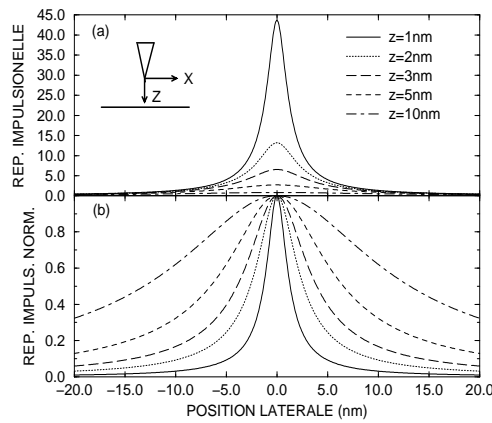


FIG. 2.8: a) : réponse impulsionnelle (unité arbitraire) en fonction de la position latérale x et pour différentes distances z entre la pointe et le substrat. Constante diélectrique du substrat $\epsilon = 2.4$. La pointe est un cône parfaitement conducteur de demi-angle $\alpha = 3^\circ$. b) : idem mais les courbes sont normalisées par leur valeur maximum.

On remarque sur la figure 2.8 a que la réponse impulsionnelle a une amplitude qui décroît très vite quand la distance z entre la pointe et le substrat augmente. En fait, l'expression (2.5) utilisée pour décrire le

champ exalté au voisinage de la pointe n'est valable qu'à très courte distance de l'extrémité. À plus grande distance, il faut rajouter des termes supplémentaires à l'expression du champ. Ces termes donneraient une autre contribution à la réponse impulsionnelle. Retenons qu'exploiter le champ exalté par la pointe nécessite de travailler avec une distance pointe-objet de quelques nanomètres au maximum.

La figure 2.8 *b* montre la réponse impulsionnelle normalisée par sa valeur maximum. On voit très nettement que sa largeur augmente avec la distance z . La largeur à mi-hauteur de la réponse impulsionnelle donne une bonne idée de la résolution. Ici, la pointe a un rayon de courbure nul (cône parfait). Pour une pointe réelle, l'expression (2.5) du champ reste cependant valable pour une distance à l'extrémité r supérieure au rayon de courbure [15]. Concernant la résolution, le résultat principal est que la diffusion multiple pointe-échantillon n'est pas nécessaire pour obtenir une résolution de l'ordre du nanomètre [51, 52].

Le concept de réponse impulsionnelle, qui ne peut être introduit que sous certaines conditions que nous avons clairement identifiées, est un outil très utile à la compréhension de la formation des images. Il peut permettre d'étudier l'influence des divers paramètres sur le signal mesuré, de fournir des critères de résolution (voir le chapitre 6 de ce livre), mais aussi de comparer et d'optimiser les montages.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré comment obtenir une expression du signal mesuré en microscopie optique de champ proche. Nous avons considéré séparément le cas de la détection de champs électromagnétiques confinés et le cas de l'imagerie de structures diélectriques. Nous avons illustré l'approche en étudiant la réponse en polarisation et la réponse spectrale d'un microscope sans ouverture utilisant une pointe métallique. La grandeur clé de cette modélisation est le champ diffusé par le système (pointe + optique + éventuellement substrat), en l'absence d'échantillon. Cette grandeur peut être modélisée dans certains cas (par exemple dans le cas de pointes coniques ou de sondes à ouverture), ou calculée numériquement. Elle caractérise complètement la réponse du microscope à un champ électromagnétique localisé ou à une structure diélectrique hétérogène en termes de *champ*. Dans le cas où l'échantillon est faiblement diffusant, nous avons introduit rigoureusement le concept de réponse impulsionnelle reliant le *signal* au contraste diélectrique entre l'échantillon et le milieu environnant.

Annexe : théorème de réciprocité

Le théorème de réciprocité de l'électromagnétisme peut-être énoncé sous différentes formes équivalentes, que nous rappelons ici. Pour une démonstration, voir [61–63].

Considérons un diffuseur, constitué d'un matériau linéaire, et décrit par des tenseurs diélectriques et magnétiques $\vec{\epsilon}(\mathbf{r}, \omega)$ et $\vec{\mu}(\mathbf{r}, \omega)$ *symétriques*.

Dans une situation 1, le diffuseur est éclairé par une source monochromatique de volume V_1 décrite par un courant volumique $\mathbf{J}_1(\mathbf{r}, \omega)$. Les champs électriques et magnétiques résultant en tout point sont $\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, \omega)$ et $\mathbf{H}_1(\mathbf{r}, \omega)$.

Dans une situation 2, *indépendante*, le diffuseur est éclairé par une source monochromatique de volume V_2 décrite par un courant volumique $\mathbf{J}_2(\mathbf{r}, \omega)$. Les champs électriques et magnétiques résultant en tout point sont $\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, \omega)$ et $\mathbf{H}_2(\mathbf{r}, \omega)$.

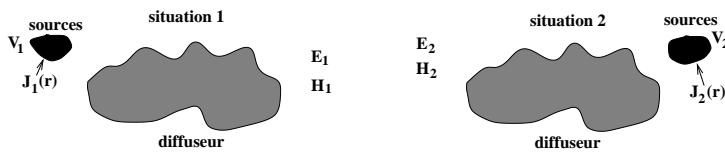


FIG. 2.9: Géométrie utilisée pour exprimer le théorème de réciprocité.

Théorème de réciprocité : forme 1

$$\int_{V_1} \mathbf{J}_1(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) dV = \int_{V_2} \mathbf{J}_2(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) dV \quad (2.21)$$

où les dépendances en ω ont été omises. Dans le cas de sources dipolaires placées aux points \mathbf{r}_1 (situation 1) et \mathbf{r}_2 (situation 2), on a

$$\mathbf{J}_k(\mathbf{r}) = -i\omega \mathbf{p}_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) , \quad (2.22)$$

où $k = 1, 2$ désigne la situation considérée. Après introduction dans l'équation (2.21), on obtient :

$$\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_1) = \mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{r}_2) . \quad (2.23)$$

Théorème de réciprocité : forme 2

Pour toute surface fermée Σ , de normale extérieure \mathbf{n} , entourant un volume V contenant le diffuseur (mais pas forcément les sources) :

$$\int_{\Sigma} (\mathbf{E}_1 \times \mathbf{H}_2 - \mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_1) \cdot \mathbf{n} d\Sigma = \int_V (\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{E}_2 - \mathbf{J}_2 \cdot \mathbf{E}_1) dV . \quad (2.24)$$

Lorsque la surface Σ est une sphère de rayon $R \rightarrow \infty$, l'intégrale de surface s'annule (car l'intégrand est identiquement nul en champ lointain) et on retrouve la formulation 1.

Théorème de réciprocité : forme 3

Si $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}$ est le tenseur de Green du système « diffuseur dans l'espace libre » (c'est-à-dire sans les volumes sources V_1 et V_2), on a par définition, dans le cas de sources dipolaires :

$$\mathbf{E}_k(\mathbf{r}) = \mu_0 \omega^2 \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k, \omega) \mathbf{p}_k , \quad (2.25)$$

où $k = 1, 2$ et \mathbf{r}_k est la position du dipôle source \mathbf{p}_k .

En introduisant (2.25) dans (2.23), et en utilisant la relation tensorielle :

$$\mathbf{u} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{v} = \mathbf{v} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}{}^T(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{u} \quad (2.26)$$

on obtient :

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}{}^T(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \omega) , \quad (2.27)$$

où l'exposant T désigne le tenseur transposé.

Chapitre 3

Méthode perturbative en optique de champ proche

Sommaire

3.1	Introduction	55
3.2	Vocabulaire et notations	56
3.3	Rappels théoriques	57
3.4	Méthode de Rayleigh perturbative	58
3.5	Méthodes de perturbation	65
3.6	Limite de validité	67
3.7	Modèle de STOM	68
3.8	Mode émission	72
3.9	Discussion	75
3.10	Conclusion	75

3.1 Introduction

La méthode de Rayleigh perturbative (*MRP*) travaille dans l'*espace de Fourier*. Elle permet de relier simplement le spectre spatial de l'objet à celui de l'image. Les calculs sont essentiellement analytiques ce qui permet une discussion simple de l'influence des paramètres expérimentaux sur la formation des images. De plus, elle est facile à mettre en oeuvre, elle nécessite des moyens informatiques raisonnables et les résultats sont obtenus avec des temps de calcul courts.

3.1.1 Utilisation de la méthode perturbative en champ lointain

La théorie de la diffraction qui est généralement enseignée est la *méthode de Fresnel-Kirchhoff*. Il s'agit d'une théorie scalaire, où les propriétés de polarisation de la lumière ne sont pas prises en compte. De plus, dans cette méthode, les conditions aux limites sur les objets diffractants sont traitées d'une façon approximative. Cette méthode donne de bons résultats pour traiter les problèmes d'optique physique traditionnels (objets grands par rapport à la longueur d'onde et rayons paraxiaux). Elle est inadaptée et donne des résultats faux quand les objets diffractants ont des dimensions mésoscopiques, de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, voire inférieures.

Par contraste, la *méthode de Rayleigh* [64, 65] est une méthode vectorielle, tenant compte de la polarisation du champ électromagnétique et respectant les conditions aux limites. Il ne s'agit pas d'une méthode rigoureuse, elle peut présenter des problèmes de convergence dans certains cas mais la convergence vers le bon résultat est efficace et rapide pour des surfaces comportant des reliefs de faible hauteur.

La bibliographie sur la méthode de Rayleigh en optique est trop abondante pour être citée ici de manière exhaustive. Nous donnerons simplement une bibliographie minimale mais nécessaire sur la *méthode de Rayleigh perturbative*.

Quand les rugosités des interfaces ont une hauteur faible par rapport à la longueur d'onde, la méthode de Rayleigh perturbative devient efficace. En optique, la méthode perturbative a été employée dans les années 70 pour étudier la diffraction de la lumière en champ lointain par des rugosités de surface [66, 67]. A la suite de ces travaux, E. Church & *al.* publièrent une série d'articles [68] démontrant que l'on pouvait utiliser cet outil théorique, conjointement à des expériences de diffusion, pour caractériser les surfaces optiques. Pour les applications de la *MRP* à la détermination optique des rugosités d'une surface aléatoire, la description de la méthode, son utilisation et une excellente bibliographie, peuvent être trouvées dans le livre de J. Stover [69].

3.1.2 Utilisation de la méthode perturbative en champ proche

Un des premiers articles traitant de la modélisation d'un microscope optique en champ proche au moyen de la méthode perturbative [4] était destiné à expliquer les principes théoriques de cette nouvelle microscopie en discutant de l'influence des principaux paramètres expérimentaux sur la formation des images tels que l'influence de la distance pointe objet sur la résolution, l'influence de la polarisation, etc. Cet article était limité à un seul type de microscope (le microscope tunnel optique : *STOM*). De plus, le modèle était très simplifié : la sonde optique était ponctuelle et diélectrique, l'objet était un réseau 1D sur une interface entre deux milieux homogènes. Par la suite, avec la même approche théorique, la *MRP* a été appliquée à d'autres types de microscopes, à divers modèles de pointes, à des objets plus compliqués et plus intéressants pour d'éventuelles applications.

La *diffusion de Mie* par des ondes évanescentes a permis de discuter de l'influence du rayon de la pointe sur les images *STOM* [70]. Pour un objet 3D, en configuration *STOM*, les images obtenues avec une pointe diélectrique et une pointe métallisée ont été comparées et les influences de la polarisation du champ incident et de la détection du champ magnétique sur la formation des images ont été discutées [71].

La méthode de Rayleigh perturbative a alors été généralisée à une structure multicouches comportant de faibles reliefs 3D [72–74]. D. Barchiesi & *al.* [75] ont par exemple étudié la modification des images d'une couche mince sur la surface d'un objet.

La comparaison des modélisations par *MRP* avec une autre approche théorique, telle que la méthode de la *fonction de Green* avec intégrale volumique, est présentée dans la référence [60]. Les images obtenues au moyen des deux méthodes sont très semblables. La *MRP* peut être appliquée à un grand nombre d'expériences d'optique en champ proche, elle décrit l'essentiel des phénomènes physiques et permet une interprétation rapide et efficace des expériences. Lorsque la connaissance des paramètres expérimentaux est suffisamment fiable, la comparaison théorie-expérience a pu être menée de façon quantitative et la méthode de Rayleigh perturbative a pu montrer toute son efficacité.

3.2 Vocabulaire et notations

3.2.1 Coordonnées et différents vecteurs

Les objets ont des reliefs de faible hauteur (par rapport à la longueur d'onde). Les plans moyens sont perpendiculaires à l'axe des z . Le plan (xy) est appelé plan transversal. Les vecteurs sont notés en gras. Les vecteurs d'ondes sont notés \mathbf{k} et u, v, w désignent les trois composantes dudit vecteur. Des indices et des exposants sont utilisés pour différencier les différents vecteurs. Il est important de distinguer la projection dans le plan transversal des différents vecteurs. On désignera par \mathbf{q} et par \mathbf{p} les projections transversales de \mathbf{k} et de \mathbf{r} :

$$\mathbf{k} = (\mathbf{q}, w) = (u, v, w) \quad \text{et} \quad \mathbf{r} = (\mathbf{p}, z) = (x, y, z).$$

Nous noterons $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ et \mathbf{e}_z les vecteurs de base orthonormés selon les 3 axes x, y, z .

3.2.2 Polarisation

Le plan d'incidence pour une onde plane est le plan défini par le vecteur d'onde et l'axe des z qui est la normale au plan moyen des interfaces. *Remarque* : de façon analogue, on définit le plan d'incidence

d'une onde plane réfléchie, transmise et même diffractée. Ce plan d'incidence permet de définir 2 types de polarisation. Pour la polarisation **Transversale Électrique**, TE (ou s) le champ électrique de l'onde est perpendiculaire au plan d'incidence. Pour la polarisation **Transversale Magnétique**, TM (ou p) le champ magnétique de l'onde est perpendiculaire au plan d'incidence ; c'est-à-dire que le champ électrique est dans le plan d'incidence.

3.2.3 Transformation de Fourier

Nous utilisons les notations de D. Champeney [76] pour écrire les transformées de Fourier.

$$\begin{aligned} E(x, y) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} F(u, v) \exp[i(ux + vy)] du dv \\ \Updownarrow \\ F(u, v) &= \iint_{-\infty}^{+\infty} E(x, y) \exp[-i(ux + vy)] du dv, \end{aligned} \quad (3.1)$$

Remarque : u et v seront appelées dans toute la suite **fréquences spatiales**. En toute rigueur, les « vraies » fréquences spatiales sont $u/2\pi$ et $v/2\pi$.

3.3 Rappels théoriques

Pour préciser nos notations, nous allons rappeler quelques notions de base.

3.3.1 Équations de Maxwell

Dans le système international d'unités, les équations de Maxwell s'écrivent pour des champs monochromatiques :

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \mathbf{rot}(\mathbf{E}) &= i\omega \mathbf{B} & \text{(b)} \quad \mathbf{div}(\mathbf{B}) &= 0 \\ \text{(c)} \quad \mathbf{div}(\mathbf{D}) &= \rho_e & \text{(d)} \quad \mathbf{rot}(\mathbf{H}) &= \mathbf{j} - i\omega \mathbf{D}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Elles relient les 4 champs électriques \mathbf{E} , magnétique \mathbf{B} , déplacement électrique \mathbf{D} et induction magnétique \mathbf{H} . Nous avons utilisé les notations complexes et la dépendance temporelle est supposée en $\exp(-i\omega t)$.

Dans ce chapitre, nous ne considérerons que des milieux diélectriques isotropes et non magnétiques et nous noterons ϵ la constante diélectrique relative :

$$\mathbf{D} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} \text{ et } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \text{ avec } \epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1. \quad (3.3)$$

Dans l'équation précédente, ϵ_0 et μ_0 sont les constantes du vide et c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Par la suite, les champs seront créés à partir d'une onde incidente et il n'y aura pas de charges et de courants libres : $\rho_e = 0$ et $\mathbf{j} = \mathbf{0}$. Si le milieu est conducteur, sa conductivité sera prise en compte en intégrant cette conductivité dans la partie imaginaire de la constante diélectrique [77].

En utilisant les équations de Maxwell et la relation de milieu (3.3), on obtient l'équation d'onde vérifiée par le champ électrique. Pour une onde monochromatique, de fréquence circulaire ω , cette équation de propagation se transforme en équation de Helmholtz :

$$\Delta(\mathbf{E}) + \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} = \mathbf{0}. \quad (3.4)$$

3.3.2 Ondes planes

En notations complexes, une onde plane monochromatique, de fréquence circulaire ω et de vecteur d'onde \mathbf{k} s'écrit :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[+i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \exp[+i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]. \quad (3.5)$$

Appliquée à une onde plane, l'équation de Helmholtz conduit à l'équation de dispersion qui relie le vecteur d'onde à la pulsation :

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon. \quad (3.6)$$

Quelques remarques, importantes pour la suite sont à faire à propos de l'équation de dispersion.

- Notons au préalable que même si \mathbf{k} est complexe, c'est bien le carré scalaire $\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$ qui intervient dans l'équation de dispersion.
- Pour une onde *plane homogène*, \mathbf{k} est un vecteur réel.
- Pour un milieu absorbant, la constante diélectrique ϵ est complexe et le vecteur d'onde est donc complexe. Dans ce cas, l'onde plane est *inhomogène*.
- Il est important de noter, que même dans un milieu sans absorption, avec ϵ réel (par exemple le vide), il peut exister des ondes planes ayant un vecteur d'onde complexe. Il s'agit dans ce cas d'ondes *planes évanescentes*, qui ne sont qu'un cas particulier d'*ondes planes inhomogènes*.

3.4 Méthode de Rayleigh perturbative

Dans ce chapitre, nous allons décrire la méthode de perturbation permettant de calculer les champs dans une structure multicouche comportant de petites rugosités. Cette méthode sera présentée à partir du développement de Rayleigh exprimant les champs sous forme de sommes d'ondes planes.

3.4.1 Système de multicouches rugueuses

Nous considérons un système de multicouches rugueuses (figure 3.1) comprenant M interfaces.

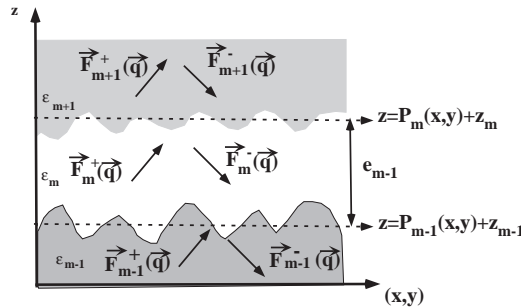


FIG. 3.1: Système de multicouches

Chaque couche est constituée d'un milieu diélectrique homogène isotrope. On repère le milieu m par sa constante diélectrique ϵ_m . Toutes les grandeurs associées à ce milieu seront marquées par l'indice m . Le milieu par où arrive l'onde incidente $m = 1$, sera désigné comme « incident » ou « initial ». Le dernier

milieu sera noté « terminal » et il correspond à $m = M + 1$. Les interfaces ont des reliefs de hauteur très faible et tous les plans moyens sont perpendiculaires à l'axe des z . Cet axe est orienté du milieu « initial » au milieu « terminal ». L'interface entre le milieu m et le milieu $m + 1$ est décrite par l'équation :

$$z = z_m + P_m(\mathbf{p}) \quad m = 1, M, \quad (3.7)$$

z_m est l'ordonnée du plan moyen de l'interface, $P_m(\mathbf{p})$ est l'équation du relief de cette interface, mesurée par rapport au plan moyen. L'épaisseur d'une couche est exprimée simplement comme la différence des coordonnées des plans moyens successifs :

$$e_m = z_{m+1} - z_m. \quad (3.8)$$

Il est également nécessaire d'introduire la transformée de Fourier de la fonction $P_m(\mathbf{p})$:

$$P_m(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \widehat{P}_m(\mathbf{q}) \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})] d\mathbf{q}. \quad (3.9)$$

3.4.2 Développement de Rayleigh

Définition

Dans toute la suite, les champs seront supposés monochromatiques. Dans un milieu homogène m , de constante diélectrique ϵ_m , indépendante du point, l'expression la plus générale d'un champ monochromatique, vérifiant l'équation d'Helmoltz, peut s'écrire sous la forme d'un *développement de Rayleigh* :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \mathbf{F}_m^+(\mathbf{q}) \exp\left(+iz\sqrt{\epsilon_m \frac{\omega^2}{c^2} - q^2}\right) + \mathbf{F}_m^-(\mathbf{q}) \exp\left(-iz\sqrt{\epsilon_m \frac{\omega^2}{c^2} - q^2}\right) \right\} \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{p})] d\mathbf{q}. \quad (3.10)$$

Le champ électrique est une fonction des 3 variables d'espace, (x, y, z) , mais ce champ vérifie l'équation d'Helmoltz (3.4) ce qui implique des contraintes sur ce champ. Ceci explique pourquoi le développement de Rayleigh (3.10) est une transformée de Fourier à seulement deux dimensions. Le développement est analogue au spectre angulaire introduit au chapitre 1. Ses propriétés sont également décrites dans les références [8, 78].

$\mathbf{F}_m^+(\mathbf{q})$ est l'amplitude d'une onde « montante », qui se propage dans la direction des z positifs. $\mathbf{F}_m^-(\mathbf{q})$ est l'amplitude d'une onde « descendante », qui se propage dans la direction des z négatifs. Dans la suite nous noterons w_m la racine carrée intervenant dans le développement de Rayleigh avec une détermination précisée dans l'équation suivante :

$$w_m(\mathbf{q}) = \sqrt{\epsilon_m \frac{\omega^2}{c^2} - q^2} \quad \text{Re}(w_m) \geq 0 \quad \text{Im}(w_m) \geq 0. \quad (3.11)$$

De cette façon, les ondes planes montantes et descendantes ont pour vecteurs d'ondes respectifs :

$$\mathbf{k}_m^+(\mathbf{q}) = \{u, v, w_m(\mathbf{q})\} = \{\mathbf{q}, w_m(\mathbf{q})\} \quad \text{et} \quad (3.12)$$

$$\mathbf{k}_m^-(\mathbf{q}) = \{u, v, -w_m(\mathbf{q})\} = \{\mathbf{q}, -w_m(\mathbf{q})\}. \quad (3.13)$$

Remarque : $w_m(\mathbf{q})$, $\mathbf{k}_m^+(\mathbf{q})$, $\mathbf{k}_m^-(\mathbf{q})$ sont des fonctions de \mathbf{q} . Néanmoins quand il n'y aura pas d'ambiguïté la dépendance ne sera pas explicitée.

L'existence des deux types de solutions (montantes et descendantes) résulte du caractère quadratique de l'équation d'Helmoltz et de l'équation de dispersion. Dans un milieu limité spatialement, dans une couche, les deux types d'ondes sont nécessaires pour décrire les champs. Dans un milieu semi-infini, une seule série de termes est à conserver. Dans le milieu incident, seul le champ incident donnera des ondes montantes. Dans le milieu terminal il n'y a pas d'ondes descendantes.

Remarquons que l'intégration dans le développement de Rayleigh porte, *a priori*, sur tout l'espace des vecteurs d'ondes transversaux. C'est-à-dire que l'intégration sur u et v s'étend de $-\infty$ à $+\infty$. Aussi, dans un milieu transparent, avec ϵ_m réel, le développement de Rayleigh comporte des ondes planes homogènes avec w_m réel pour $q < \epsilon_m \frac{\omega}{c}$. Mais pour des vecteurs d'ondes grands, $q > \epsilon_m \frac{\omega}{c}$, w_m devient imaginaire pur et les ondes correspondantes sont évanescentes.

Pour un milieu absorbant, ϵ_m est complexe, et tous les vecteurs d'ondes sont complexes.

En plus de l'équation d'Helmholtz, le champ électrique doit vérifier l'équation de Maxwell : $\text{div}(\mathbf{D}) = \epsilon_0 \text{div}(\mathbf{E}) = 0$. Ceci implique que les 3 composantes des amplitudes de Fourier du champ électrique ne soient pas indépendantes :

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_m^+(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{F}_m^+(\mathbf{q}) &= u [F_m^+(\mathbf{q})]_x + v [F_m^+(\mathbf{q})]_y + w_m [F_m^+(\mathbf{q})]_z = 0 \\ \mathbf{k}_m^-(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{F}_m^-(\mathbf{q}) &= u [F_m^-(\mathbf{q})]_x + v [F_m^-(\mathbf{q})]_y - w_m [F_m^-(\mathbf{q})]_z = 0. \end{aligned} \quad (3.14)$$

L'équation de Maxwell-Faraday, $\text{rot}(\mathbf{E}) = i\omega\mathbf{B}$, permet de déterminer facilement le développement de Rayleigh du champ magnétique.

3.4.3 Approximation de Rayleigh

Le développement de Rayleigh est rigoureux dans une région de l'espace homogène, où la constante diélectrique est indépendante du point. Autrement dit, le développement de Rayleigh est valable en dehors de la région des interfaces où la constante diélectrique dépend de x et y , mais il cesse d'être valable dans « les creux et bosses » des interfaces, dans la *région de modulation*.

Généralement, le signal détecté dépend des champs en dehors des interfaces. Aussi, les développements de Rayleigh permettent une expression rigoureuse de ces champs et donc des signaux détectés.

La principale difficulté à la résolution du problème de diffraction est donc la détermination des amplitudes de Fourier, $\mathbf{F}_m^+(\mathbf{q})$ et $\mathbf{F}_m^-(\mathbf{q})$, en fonction des amplitudes incidentes.

Tout en restant dans l'espace de Fourier, en utilisant les développements de Rayleigh dans les régions homogènes, diverses méthodes sont envisageables pour déterminer les amplitudes $\mathbf{F}_m^+(\mathbf{q})$ et $\mathbf{F}_m^-(\mathbf{q})$:

- la méthode différentielle résout les équations de Maxwell dans la zone de modulation [79, 80], elle a été utilisée en optique du champ proche par M. Nevière & al. [81] et J.-C. Weeber & al. [82–84] ;
- le théorème d'extinction permet d'aborder ce problème de manière à la fois différente et intéressante [67, 85].

Une hypothèse très féconde a été introduite par Rayleigh à la fin du XIX^{ème} siècle. Elle consiste à supposer que les développements de l'équation (3.10) demeurent valables sur les interfaces. Ils peuvent ainsi être utilisés pour vérifier les conditions aux limites, ce qui est suffisant pour déterminer les amplitudes $\mathbf{F}_m^+(\mathbf{q})$ et $\mathbf{F}_m^-(\mathbf{q})$ et résoudre complètement le problème de diffraction par la structure multicouche.

Contrairement aux méthodes précédentes, la méthode de Rayleigh n'est pas rigoureuse *a priori*.

3.4.4 Réflexion sur un réseau 1D en métal parfait en polarisation TE

Afin d'illustrer le principe des calculs de la méthode de Rayleigh perturbative, nous allons considérer un exemple très simple : la réflexion d'une onde plane sur la surface d'un métal parfait. Le plan moyen de l'interface est le plan $z = 0$. Le profil de la surface est une fonction de la seule variable x :

$$P(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{P}(u) \exp(iux) du. \quad (3.15)$$

Le métal est dans la région $z > P(x)$. En dessous du métal, pour $z < P(x)$, il y a le vide. L'axe des z est orienté du vide vers le métal.

Le champ incident est une onde monochromatique, de longueur d'onde dans le vide λ . Le plan d'incidence est le plan (xz) , il est perpendiculaire au profil de la surface. L'onde incidente sera supposée de

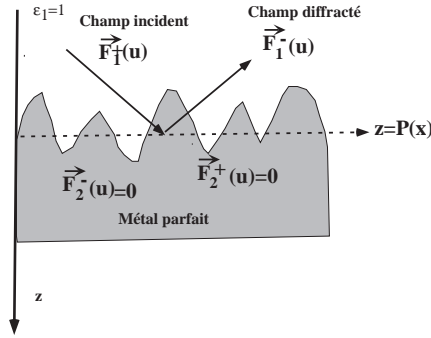


FIG. 3.2: Diffraction par un métal parfait.

polarisation transversale électrique TE , c'est-à-dire selon y et parallèlement au profil de la surface métallique.

De façon générale, l'onde incidente sera décrite au moyen d'un développement en spectre d'ondes planes :

$$\mathbf{E}_{inc}(x, z) = \mathbf{e}_y \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} du F_{inc}(u) \exp(iux + iw_1 z) . \quad (3.16)$$

Dans le cas où le champ incident se réduit à une onde plane d'amplitude E_0 et arrivant sous l'angle d'incidence θ_0 , son vecteur d'onde a pour expression :

$$\mathbf{k}_{inc} = \left\{ u_{inc} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta_{inc}), v_{inc} = 0, w_{inc} = \frac{2\pi}{\lambda} \cos(\theta_{inc}) \right\} , \quad (3.17)$$

et l'amplitude $F_{inc}(u)$ se réduit à une fonction de Dirac δ :

$$F_{inc}(u) = 2\pi\delta(u - u_{inc})E_0.$$

Le champ dans le vide est constitué du champ incident et du champ diffracté. Ce champ diffracté peut également s'écrire comme un développement de Rayleigh, constitué uniquement de modes descendants polarisés selon y . Ce qui donne pour le champ dans le vide :

$$\mathbf{E}_1(x, z) = \mathbf{E}_{inc}(x, z) + \mathbf{E}_{diff}(x, z) = \quad (3.18)$$

$$\left\{ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F_{inc}(u) \exp(iux + iw_1 z) du + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F_1(u) \exp(iux - iw_1 z) du \right\} \mathbf{e}_y . \quad (3.19)$$

Le métal étant parfait, le champ est identiquement nul dans ce métal. La seule condition de continuité intéressante dans ce problème très simple de diffraction, est l'absence de champ électrique (il est tangentiel) sur la surface du métal : $E_1(x, z = P(x)) = 0$. Ce qui donne l'équation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \{ F_{inc}(u) \exp[iux + iw_1 P(x)] + F_1(u) \exp[iux - iw_1 P(x)] \} du = 0 \quad \forall x . \quad (3.20)$$

Il s'agit d'une équation intégrale, dont la résolution est non triviale. Par contre, une solution itérative est possible. Elle est basée sur le développement en série des exponentielles figurant dans l'équation de continuité :

$$\exp[\pm iw_1 P(x)] = 1 \pm iw_1 P(x) + \frac{[\pm iw_1 P(x)]^2}{2} + \dots \quad (3.21)$$

De façon analogue, les amplitudes diffractées sont développées en série :

$$F_1(u) = F_1^{(0)}(u) + F_1^{(1)}(u) + F_1^{(2)}(u) + \dots \quad (3.22)$$

Le premier terme doit être indépendant du profil, le second est linéaire, le troisième est quadratique, etc. Les développements (3.21, 3.22) sont ensuite reportés dans l'équation de continuité (3.18) et on identifie ensuite les termes de perturbation de même degré :

$$\text{ordre zéro : } \int_{-\infty}^{+\infty} du \left\{ F_{inc}(u) + F_1^{(0)}(u) \right\} \exp[iux] = 0 \quad \forall x, \quad (3.23)$$

ordre un :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} du P(x) \exp[iux] \left\{ E_0(u) i w_1 - i w_1 F_1^{(0)}(u) + F_1^{(1)}(u) \right\} = 0, \quad (3.24)$$

ordre deux :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} du e^{iux} \left\{ \frac{[P(x)]^2}{2} \left\{ (i w_1)^2 E_0(u) + (-i w_1)^2 F_1^{(0)}(u) \right\} - i w_1 P(x) F_1^{(1)}(u) + F_1^{(2)}(u) \right\} = 0 \quad \forall x. \quad (3.25)$$

Ce système d'équations se résout de proche en proche. À l'ordre zéro, on trouve :

$$F_1^{(0)}(u) = -F_{inc}(u) = -2\pi\delta(u - u_{inc}). \quad (3.26)$$

Puis on reporte cette solution dans l'identité (3.24) et on effectue la transformée de Fourier pour obtenir $F_1^1(u)$:

$$F_1^1(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} du_0 \hat{P}(u - u_0) \{ -2i w_1(u_0) \} F_{inc}(u_0). \quad (3.27)$$

$F_1^{(0)}(u)$ et $F_1^{(1)}(u)$ étant connus, la troisième équation permet d'obtenir $F_1^{(2)}(u)$. L'équation (3.26) décrit la réflexion spéculaire. L'équation (3.27) décrit le champ diffusé par la rugosité.

3.4.5 Diffraction par une surface 2D en polarisation quelconque

On considère maintenant un problème beaucoup plus général : la diffraction par une surface 2D avec une polarisation quelconque. Une interface, décrite par l'équation $z = P(x, y)$, sépare deux milieux définis par leurs constantes diélectriques relatives ϵ_1 et ϵ_2 . Le plan moyen de l'interface est le plan $z = 0$. L'axe des z est orienté du milieu 1 vers le milieu 2 :

$$\epsilon = \epsilon_1 \text{ pour } z < P(x, y) \quad \epsilon = \epsilon_2 \text{ pour } z > P(x, y). \quad (3.28)$$

On peut donc définir la surface par sa transformée de Fourier :

$$P(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \hat{P}(\mathbf{q}) \exp[i(\mathbf{q}, \mathbf{p})] d\mathbf{q}. \quad (3.29)$$

Pour les équations de continuité, il est nécessaire de définir la normale à la surface :

$$\mathbf{n} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)^2}} \begin{pmatrix} -\frac{\partial P}{\partial x} \\ -\frac{\partial P}{\partial y} \\ +1 \end{pmatrix}. \quad (3.30)$$

On considère une onde incidente de champ électrique $\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r})$. Ce champ incident est diffracté par le relief de surface et des champs diffractés sont ainsi créés dans les milieux 1 et 2.

Dans le milieu 1, le seul champ montant est le champ incident qui est donné sous la forme d'un développement de Rayleigh :

$$\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{F}_{inc}(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{k}_1^+(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{q}. \quad (3.31)$$

Le champ diffracté dans le milieu 1 est un champ descendant $\mathbf{E}_1(\mathbf{r})$, le champ diffracté dans le milieu 2 est un champ montant $\mathbf{E}_2(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{F}_1(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{k}_m^-(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{q} \quad (3.32)$$

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}) = d \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{F}_2(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{k}_m^+(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{q}. \quad (3.33)$$

Le principe de la méthode de Rayleigh perturbative a été présenté dans le paragraphe précédent, nous rappelons simplement la démarche ici et nous précisons nos notations.

Il s'agit d'utiliser les développements de Rayleigh sur les interfaces pour vérifier les conditions de continuité. Dans le cas général étudié ici, ces conditions de continuité sont :

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{n} \wedge (\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_2(\mathbf{r})) &= \mathbf{0} \\ \mathbf{n} \wedge (\mathbf{B}_{inc}(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_1(\mathbf{r}) - \mathbf{B}_2(\mathbf{r})) &= \mathbf{0} \\ \mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_{inc}(\mathbf{r}) + \mathbf{D}_1(\mathbf{r}) - \mathbf{D}_2(\mathbf{r})) &= 0 \\ \mathbf{n} \cdot (\mathbf{B}_{inc}(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_1(\mathbf{r}) - \mathbf{B}_2(\mathbf{r})) &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ pour } z = P(x, y). \quad (3.34)$$

Dans les équations de continuité figurent des exponentielles de la forme $\exp[\pm i w P(x, y)]$. Si la hauteur des rugosités est faible, on peut utiliser un développement en série de ces exponentielles et l'on introduit un développement analogue des amplitudes des champs :

$$\mathbf{F}_m(\mathbf{q}) = \mathbf{F}_m^{(0)}(\mathbf{q}) + \mathbf{F}_m^{(1)}(\mathbf{q}) + \mathbf{F}_m^{(2)}(\mathbf{q}) + \dots, (m = 1, 2) \dots \quad (3.35)$$

Les termes $\mathbf{F}_m^{(0)}(\mathbf{q})$ sont des termes spéculaires, ils sont obtenus à l'ordre zéro de perturbation et sont indépendants du profil de l'interface. Au premier ordre de perturbation, on obtient les termes de diffraction $\mathbf{F}_m^{(1)}(\mathbf{q})$ qui sont linéaires par rapport à la hauteur du profil $P(x)$. Les termes $\mathbf{F}_m^{(2)}(\mathbf{q})$ sont quadratiques.

La détermination des coefficients $\mathbf{F}_m^{(0)}(\mathbf{q})$ et $\mathbf{F}_m^{(1)}(\mathbf{q})$ est simple mais beaucoup trop longue pour être présentée ici. Nous donnerons simplement les résultats. Il s'agit, comme dans le cas du miroir parfait étudié précédemment, d'une méthode par récurrence.

3.4.5.1 Champs réfléchi et transmis

Les amplitudes $\mathbf{F}_m^{(0)}(\mathbf{q})$ sont indépendantes du profil de l'interface. Elles sont reliées linéairement au champ incident par les relations matricielles suivantes :

$$\mathbf{F}_1^{(0)}(\mathbf{q}) = R(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{F}_{inc}(\mathbf{q}) \quad \text{et} \quad \mathbf{F}_2^{(0)}(\mathbf{q}) = T(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{F}_{inc}(\mathbf{q}). \quad (3.36)$$

Ces amplitudes ont les mêmes vecteurs d'onde transversaux en (x, y) que l'amplitude incidente, elles vont donc vérifier les lois de Descartes.

$\mathbf{F}_1^{(0)}(\mathbf{q})$ est l'amplitude du champ électrique réfléchi par une interface plane en $z = 0$, le champ incident ayant le vecteur d'onde $\mathbf{k}_1^+(\mathbf{q})$ et l'amplitude $\mathbf{F}_{inc}(\mathbf{q})$. De même $\mathbf{F}_2^{(0)}(\mathbf{q})$ est l'amplitude transmise. Les matrices $R(\mathbf{q})$ et $T(\mathbf{q})$ ont leurs coefficients étroitement reliés aux coefficients de Fresnel :

$$R(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \frac{w_1(u, v) - w_2(u, v)}{w_1(u, v) + w_2(u, v)} & 0 & \frac{-2uw_1(u, v)(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 w_1(u, v) + \epsilon_1 w_2(u, v))(w_1(u, v) + w_2(u, v))} \\ 0 & \frac{w_1(u, v) - w_2(u, v)}{w_1(u, v) + w_2(u, v)} & \frac{-2vw_1(u, v)(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 w_1(u, v) + \epsilon_1 w_2(u, v))(w_1(u, v) + w_2(u, v))} \\ 0 & 0 & \frac{\epsilon_2 w_1(u, v) - \epsilon_1 w_2(u, v)}{\epsilon_2 w_1(u, v) + \epsilon_1 w_2(u, v)} \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

$$T(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \frac{2w_1(u,v)}{w_1(u,v)+w_2(u,v)} & 0 & \frac{-2uw_1(u,v)(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{(\varepsilon_2w_1(u,v)+\varepsilon_1w_2(u,v))(w_1(u,v)+w_2(u,v))} \\ 0 & \frac{2w_1(u,v)}{w_1(u,v)+w_2(u,v)} & \frac{-2vw_1(u,v)(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{(\varepsilon_2w_1(u,v)+\varepsilon_1w_2(u,v))(w_1(u,v)+w_2(u,v))} \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_1w_1(u,v)}{\varepsilon_2w_1(u,v)+\varepsilon_1w_2(u,v)} \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

3.4.5.2 Champs diffractés au premier ordre de perturbation

Au premier ordre de perturbation, les équations aux limites contiennent des termes en $\mathbf{F}_m^{(1)}(\mathbf{q})$ et des termes en $P(x,y)\mathbf{F}_m^{(0)}(\mathbf{q})$ et en $P(x,y)F_{inc}(\mathbf{q}_0)$. Il suffit d'introduire la transformée de Fourier du profil, pour obtenir les équations au premier ordre de perturbation :

$$\mathbf{F}_m^{(1)}(\mathbf{q}) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \hat{P}(\mathbf{q}-\mathbf{q}_0) D_m(\mathbf{q}) \cdot T(\mathbf{q}_0) \cdot \mathbf{F}_{inc}(\mathbf{q}_0) d\mathbf{q}_0, \quad (3.39)$$

avec $n = 1$ ou 2 . D_1 et D_2 sont les deux matrices :

$$D_1(u,v) = \mathcal{A} \begin{pmatrix} v^2 + w_1(u,v)w_2(u,v) & -uv & \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}uw_1(u,v) \\ -uv & u^2 + w_1(u,v)w_2(u,v) & \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}vw_1(u,v) \\ uw_2(u,v) & vw_2(u,v) & \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}(u^2 + v^2) \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

$$D_2(u,v) = \mathcal{A} \begin{pmatrix} -uv & u^2 + w_1(u,v)w_2(u,v) & -vw_2(u,v) \\ uw_1(u,v) & -vw_1(u,v) & (u^2 + v^2) \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

en posant

$$\mathcal{A} = \frac{i(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_2w_1(u,v) + \varepsilon_1w_2(u,v))}. \quad (3.42)$$

Les calculs menant aux équations (3.39,3.40,3.41) sont simples mais fastidieux. Ils nécessitent une bonne connaissance des relations à l'ordre zéro. La discussion de ces résultats sera faite ultérieurement, dans les § 3.7 et 3.8.1.

3.4.6 Diffraction par un système de multicouches rugueuses : cas général

Dans de nombreuses applications, il est nécessaire de pouvoir considérer des systèmes comportant plusieurs interfaces. Ce formalisme a été décrit dans plusieurs articles [72, 73, 86]. On introduit un super-vecteur de dimension 6 qui contient toutes les amplitudes de Fourier du champ dans une couche :

$$\mathbb{F}_m(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} [F_m^+(\mathbf{q})]_x \\ [F_m^+(\mathbf{q})]_y \\ [F_m^+(\mathbf{q})]_z \\ [F_m^-(\mathbf{q})]_x \\ [F_m^-(\mathbf{q})]_y \\ [F_m^-(\mathbf{q})]_z \end{pmatrix}. \quad (3.43)$$

Puis on applique les conditions aux limites à l'interface entre les milieux m et $m+1$. Dans ces équations on développe les exponentielles dépendant du profil de l'interface. De façon analogue, on introduit un développement de perturbation des vecteurs 6D :

$$\mathbb{F}_m(\mathbf{q}) = \mathbb{F}_m^{(0)}(\mathbf{q}) + \mathbb{F}_m^{(1)}(\mathbf{q}) + \dots \quad (3.44)$$

On obtient alors plusieurs systèmes 6×6 d'équations qui peuvent être résolus de proche en proche. Les résultats sont semblables à ceux des paragraphes précédents, mais les équations connectent des super-vecteurs. Les amplitudes spéculaires $\mathbb{F}_m^{(0)}(\mathbf{q})$ du milieu m sont reliées linéairement à celles du milieu $m+1$ par la relation :

$$\mathbb{F}_{m+1}^{(0)}(\mathbf{q}) = \mathbb{M}_{m,m+1}(\mathbf{q}) \mathbb{F}_m^{(0)}(\mathbf{q}). \quad (3.45)$$

Les amplitudes diffractées $\mathbb{F}_m^{(1)}(\mathbf{q})$ sont reliées linéairement entre elles, mais elles sont de plus reliées linéairement aux amplitudes spéculaires et à la transformée de Fourier du profil de l'interface :

$$\mathbb{F}_{m+1}^{(1)}(\mathbf{q}) = \mathbb{M}_{m,m+1}(\mathbf{q}) \mathbb{F}_m^{(1)}(\mathbf{q}) + \frac{1}{4\pi^2} \iint \hat{P}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0) \Gamma_{m,m+1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}_0) \mathbb{F}_m^{(1)}(\mathbf{q}_0) d\mathbf{q}_0 . \quad (3.46)$$

$\mathbb{M}_{m,m+1}(\mathbf{q})$ est une matrice 6×6 de transmission pour une interface plane. $\Gamma_{m,m+1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}_0)$ est une matrice 6×6 de diffraction. Les expressions explicites de ces matrices peuvent être obtenues à partir des conditions aux limites et à partir des formules données dans les références [73, 86].

L'équation (3.45) permet de calculer de proche en proche les amplitudes spéculaires et ainsi d'exprimer les champs transmis et réfléchi dans toutes les couches en fonction du champ incident. Les équations (3.45 et 3.46) permettent d'exprimer les amplitudes diffractées en fonction du champ incident et des spectres de Fourier des différentes interfaces rugueuses. La programmation de cette méthode pour un système quelconque est relativement facile à mettre en oeuvre.

3.5 Méthode de perturbation et méthode de la fonction de Green

3.5.1 Équation de Lippman-Schwinger optique

On considère un système optique inhomogène dont la constante diélectrique dépend du point considéré. Les équations de Maxwell impliquent que le champ électrique (monochromatique de fréquence circulaire ω) vérifie l'équation :

$$\mathbf{rot}[\mathbf{rot}(\mathbf{E})] - \epsilon(\mathbf{r}) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} = \mathbf{0} . \quad (3.47)$$

Pour une fonction $\epsilon(\mathbf{r})$ quelconque, sans aucune propriété de symétrie, la solution de l'équation précédente est impossible rigoureusement. Mais on peut travailler par approximations successives à partir de problèmes plus simples dont les solutions sont connues.

On considère une distribution de référence, $\epsilon_{ref}(\mathbf{r})$. Pour ce système de référence l'équation de propagation est soluble, on connaît la solution \mathbf{E}^0 dans tout l'espace :

$$\mathbf{rot}[\mathbf{rot}(\mathbf{E}^0)] - \epsilon_{ref}(\mathbf{r}) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}^0 = \mathbf{0} . \quad (3.48)$$

De plus, on suppose connue la *fonction de Green* du système de référence. Cette fonction de Green est la solution de l'équation de propagation avec pour second membre, une fonction de Dirac δ .

$$\mathbf{rot}\{\mathbf{rot}[G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]\} - \epsilon_{ref}(\mathbf{r}) \frac{\omega^2}{c^2} G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (3.49)$$

Remarque : dans les 3 équations précédentes, les dérivées spatiales des opérateurs rotationnels portent sur la variable \mathbf{r} et non pas sur \mathbf{r}' . Si l'on introduit le champ diffracté $\mathbf{E}_D(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}^0(\mathbf{r})$, qui est la différence entre le champ pour la distribution $\epsilon(\mathbf{r})$ et le champ du système de référence, il est aisé de montrer que $\mathbf{E}_D(\mathbf{r})$ vérifie l'équation :

$$\mathbf{rot}[\mathbf{rot}(\mathbf{E}_D)] - \epsilon_{ref}(\mathbf{r}) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}_D = [\epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_{ref}(\mathbf{r})] \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} . \quad (3.50)$$

Ainsi, le champ diffracté vérifie l'équation de propagation du système de référence mais l'équation a un second membre. Comme la fonction de Green du système de référence est connue, la dernière équation est soluble formellement :

$$\mathbf{E}_D(\mathbf{r}) = \iiint \frac{\omega^2}{c^2} \{G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\epsilon(\mathbf{r}') - \epsilon_{ref}(\mathbf{r}')] \mathbf{E}(\mathbf{r}')\} d\mathbf{r}' . \quad (3.51)$$

Ce qui donne :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) + \iiint \frac{\omega^2}{c^2} \{G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\epsilon(\mathbf{r}') - \epsilon_{ref}(\mathbf{r}')] \mathbf{E}(\mathbf{r}')\} d\mathbf{r}'. \quad (3.52)$$

Dans l'équation précédente, l'intégration s'étend, en théorie, sur tout l'espace, mais dans la pratique il suffit d'intégrer sur le volume Δ de l'espace où la perturbation $V(\mathbf{r}') = [\epsilon(\mathbf{r}') - \epsilon_{ref}(\mathbf{r}')] \frac{\omega^2}{c^2}$ est différente de zéro. Cette équation est identique à l'équation 2.10 du chapitre 2 et à l'équation 4.26 du chapitre 4. Elle est l'équivalent optique d'une équation intervenant en *Mécanique Quantique* dans la théorie des collisions ([87] chapitre XIX). L'interprétation de cette équation est simple : le champ en tout point \mathbf{r}' de Δ induit un dipôle $V(\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}')$, ce dipôle rayonne de \mathbf{r}' au point \mathbf{r} à l'aide du propagateur $G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Le champ résultant $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est la somme du champ incident $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})$ et du champ de tous les dipôles de Δ . Néanmoins, sous une apparence simple, l'équation (3.52) est de résolution non triviale car :

- il s'agit d'une équation non explicite, où la solution $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ figure dans les deux membres : c'est une équation **auto-cohérente** (*self-consistent*) ;
- l'équation (3.52) est une écriture formelle, car la fonction de Green n'est pas complètement définie par l'équation (3.49). Il faut d'abord imposer à la fonction de Green des propriétés de comportement à l'infini. De plus, la fonction de Green diverge pour $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ et il faut préciser sa définition **au sens des distributions**, ou, ce qui revient au même, il faut **régulariser** l'intégrale de l'équation (3.52). Ce point est discuté dans le chapitre 1 ;
- ces problèmes de régularisation sont bien connus depuis très longtemps. Ils sont abordés dans de nombreux livres ([88]). Ils sont traités de manière plus systématique dans celui de J. van Bladel [89] ;
- lorsque l'équation intégrale est résolue de façon numérique (voir chapitre 4), il est nécessaire de traiter avec soin le problème de régularisation. Sur ce sujet on trouvera des informations et des références dans l'article de revue de C. Girard & al. [5]. La méthode est détaillée dans l'article de F. Pincemin & al. [90].

3.5.2 Développement de Born optique. Approximation de Rayleigh–Gans

Lorsque la perturbation est faible, l'équation de Lippmann-Schwinger peut être résolue par itérations successives. On obtient ainsi le *développement de Born* optique :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = & \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) + \iiint_{\Delta} \{G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \mathbf{E}^0(\mathbf{r}')\} d\mathbf{r}' + \\ & + \iiint_{\Delta} \left\{ G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \mathbf{E}^0(\mathbf{r}') \iiint_{\Delta} \{G^0(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') V(\mathbf{r}'') \mathbf{E}^0(\mathbf{r}'')\} d\mathbf{r}'' \right\} d\mathbf{r}' + \dots \end{aligned} \quad (3.53)$$

Lorsque ce développement est limité au premier ordre en $V(\mathbf{r}')$, on obtient l'*approximation de Born*. Un développement similaire a été introduit en Mécanique Quantique par M. Born dans la théorie des collisions [87]. Il est bon de rappeler que ce genre de développement avait été introduit bien avant en optique pour étudier la diffusion de la lumière par des petites particules et il porte alors le nom de *méthode de Rayleigh–Gans* (voir [chapitre 6] de la référence [91]).

3.5.3 Application de l'approximation de Born à la diffraction par une interface peu rugueuse

Dans les années 1970, A. Maradudin & al. [66] ont employé la méthode décrite ci-dessus pour étudier la diffraction en champ lointain par une surface rugueuse. Le système de référence est l'interface plane $z = 0$ entre les milieux ϵ_1 et ϵ_2 . En introduisant la *fonction de Heaviside* $Y(z)$ telle que $Y(z) = 1$ pour $z > 0$ et $Y(z) = 0$ pour $z < 0$, on peut donner une expression mathématique simple des fonctions diélectriques $\epsilon_{ref}(\mathbf{r})$ et $\epsilon(\mathbf{r}')$:

$$\epsilon_{ref}(\mathbf{r}) = \epsilon_2 Y(z) + \epsilon_1 Y(-z) \text{ et } \epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_2 Y[z - P(\mathbf{p})] + \epsilon_1 Y[-z + P(\mathbf{p})]. \quad (3.54)$$

Dans le cas où le relief de l'interface est de faible hauteur, on peut effectuer un développement limité de $\epsilon(\mathbf{r})$ en fonction de $P(\mathbf{p})$. En limitant ce développement au premier ordre, on obtient une expression approchée de la fonction de perturbation $V(\mathbf{r}')$:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} [\epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_{ref}(\mathbf{r})] \approx \frac{\omega^2}{c^2} \delta(z) (\epsilon_1 - \epsilon_2) P(\mathbf{p}) . \quad (3.55)$$

Dans cette approximation, la perturbation est équivalente à une distribution de charges (de dipôles) en un feuillet infiniment mince situé en $z = 0$ (les spécialistes de la théorie de la diffraction parlent d'une nappe de courant).

L'approximation de Born s'écrit alors :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{(0)}(\mathbf{r}) + \frac{\omega^2}{c^2} (\epsilon_1 - \epsilon_2) \iiint_{\Delta} \left\{ P(\mathbf{p}) \delta(z') G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}^{(0)}(\mathbf{r}') \right\} d\mathbf{p} dz' . \quad (3.56)$$

Il suffit d'introduire l'expression de la fonction de Green donnée dans l'article de A. Maradudin & al. [66] et d'introduire les transformées de Fourier du profil $P(\mathbf{p})$ et du champ incident pour retrouver les équations du paragraphe 3.4.5. Il y a coïncidence entre l'approximation de Born et l'approximation du premier ordre du développement perturbatif de la méthode de Rayleigh. Par la suite, nous emploierons indifféremment les deux vocabulaires. Le champ du système de référence $\mathbf{E}^{(0)}(\mathbf{r})$ utilisé dans cette partie, coïncide avec le terme d'ordre zéro de perturbation. Le terme d'ordre 1 du développement de Born coïncide avec le terme diffracté d'ordre 1.

Remarquons que l'intégration littérale de l'équation (3.56) est très délicate car la fonction de Green est discontinue en $z = 0$. L'article original [66] contient une erreur de calcul ; elle a été signalée [92, 93] et corrigée par la suite [94].

3.6 Limite de validité de la méthode de Rayleigh perturbative

La discussion de la validité des calculs précédents se subdivise en, limite de validité de la méthode de Rayleigh, limite de validité du développement perturbatif et limite de validité de l'approximation du premier ordre.

3.6.1 Validité de la méthode de Rayleigh

La méthode de Rayleigh est une méthode non rigoureuse *a priori*. Elle suppose valable les développements de Rayleigh dans les régions non-homogènes entre les reliefs des interfaces, ce qui est faux en toute rigueur. C'est pour cela que d'autres méthodes, sans approximations *a priori*, sont dites méthodes rigoureuses (méthode différentielle ou intégrale, méthode de Green, etc.). Néanmoins la méthode de Rayleigh est très commode d'emploi et elle est employée avec succès en optique et en acoustique. La limite de validité de cette méthode a fait l'objet de longues discussions, voire de polémiques et il n'est pas aisé de donner une réponse simple et brève à cette question.

En 1966, R. Petit & al. [79, 95] ont étudié la convergence de la méthode de Rayleigh pour un réseau sinusoïdal $z = A \cos(px)$ en métal parfait. Elle conduit à des résultats incorrects pour $Ap > 0.448$. Mais cette démonstration n'a pas clos le débat car de nombreux auteurs ont obtenu des résultats corrects en employant la méthode de Rayleigh au-delà de la limite de Petit-Cadilhac. Il est possible de modifier, de régulariser, la méthode de Rayleigh de façon à la rendre plus convergente. Dans un problème de diffraction, il semble difficile de prévoir, *a priori*, si la méthode de Rayleigh va conduire à des résultats justes ou faux. A ce stade de la discussion il faut parler de la validité du développement de perturbation.

3.6.2 Validité du développement de perturbation

Nous avons déjà signalé que la méthode de Rayleigh perturbative (limitée au premier ordre) et l'approximation de Born fournissaient les mêmes résultats. En 1983, A. Voronovich [96] a montré que les développements obtenus à partir de la méthode de la fonction de Green et celui obtenu par la méthode de

Rayleigh coïncidaient jusqu'au 5^{me} ordre. Ce problème a été rediscuté récemment par V. Tatarskii [97]. Il conclut que *les développements en série obtenus par les deux méthodes sont complètement équivalents à tous les ordres de perturbation*. Ceci signifie que la convergence du développement en série est un critère suffisant de validité de la méthode de Rayleigh.

Signalons à ce propos qu'à partir du théorème d'extinction et de l'hypothèse de Rayleigh, J.-J. Grefet [85] a proposé une méthode itérative permettant d'obtenir les termes successifs du développement de perturbation pour la diffraction sur une interface rugueuse pour une polarisation quelconque. Des formules analytiques sont proposées et les résultats sont comparés avec ceux donnés par d'autres méthodes pour un réseau 1D [98] et un réseau 2D [99].

3.6.3 Validité du développement de perturbation limité à l'ordre un (approximation de Born)

Une discussion de la limite de validité du développement de perturbation limité au premier ordre est développée dans un article de R. Carminati & al. [58]. Différents cas sont à distinguer.

Pour un objet de dimensions finies, posé sur une interface diélectrique, le critère de validité de l'approximation linéaire du développement de perturbation s'écrit :

$$\frac{\pi \Delta \epsilon h S}{\lambda^2 d} \ll 1. \quad (3.57)$$

Dans cette formule, la surface de l'objet est S , sa hauteur h , $\Delta \epsilon$ est le maximum de contraste diélectrique entre l'objet et le substrat, d est la distance minimale entre l'objet et l'endroit où l'on calcule le champ proche.

Si l'objet est infini, c'est le profil de la surface, on introduit son spectre de Fourier et l'on désigne par h_g et k_g l'amplitude et la fréquence spatiale d'une fréquence significative de l'objet.

Pour une basse fréquence spatiale ($k_g < \frac{2\pi}{\lambda}$), le champ proche est correctement décrit par le développement du premier ordre si :

$$\frac{2\pi}{\lambda} h \Delta \epsilon \ll 1. \quad (3.58)$$

Pour les hautes fréquences spatiales, ($k_g > \frac{2\pi}{\lambda}$), il faut distinguer les deux polarisations :

$$\begin{aligned} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 h \Delta \epsilon \frac{\exp(-k_g z)}{k_g} &\ll 1 \quad \text{en polarisation } TE (s) \\ h \Delta \epsilon k_g \exp(-k_g z) &\ll 1 \quad \text{en polarisation } TM (p). \end{aligned} \quad (3.59)$$

Dans la référence [58], figure également une étude numérique de la précision de l'approximation de Born.

3.6.4 Autre exemple de discussion de la limite de validité

D'autres résultats sur les limites de validité peuvent être trouvés dans les articles de A. Maradudin & al. [100]. Pour une surface 1D de forme gaussienne, $P(x) = 2C \exp[-x^2/R^2]$, l'hypothèse de Rayleigh est valable pour $-0.214 < C/R < 0.214$. Pour que l'approximation de Born soit valable, le profil de la surface doit respecter la condition : $\sqrt{\epsilon} |4\pi C/\lambda| \ll 1$.

3.7 Exemple d'application : modèle de STOM

3.7.1 Principe du microscope tunnel optique

Le principe d'un microscope tunnel optique (STOM pour Scanning Near-Field Optical Microscope ou PSTM pour Photon Scanning Tunneling Optical Microscope) est présenté sur la figure (3.3). Il s'agit

d'un microscope fonctionnant par transmission, l'objet est posé sur une lentille demi-boule, il est éclairé en réflexion totale. La pointe est utilisée en *mode détection*, elle collecte l'intensité du champ proche au-dessus de l'objet. Une image est obtenue en traçant le signal détecté en fonction de la position de la pointe. Un polariseur placé sur le faisceau laser et un analyseur placé avant la détection permettent une étude de la polarisation.

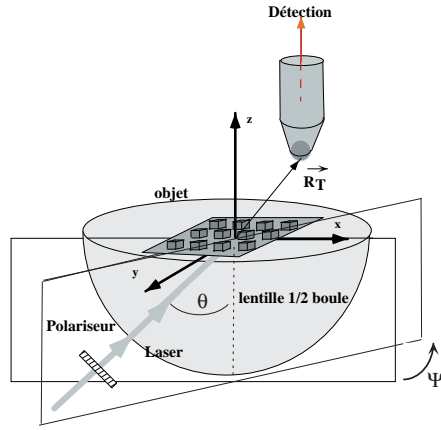


FIG. 3.3: Principe du microscope tunnel optique (STOM).

3.7.2 Modélisation

Le champ émis par le laser est décrit comme une onde plane. On ne tient pas compte du premier dioptré sphérique rencontré en incidence normale. L'objet est supposé être le relief de l'interface verre-vide.

La pointe est diélectrique, non métallisée. Le diamètre de l'extrémité de la pointe est supposé très petit ($< 50 \text{ nm}$). Dans ce cas l'apex peut être assimilé à une petite sphère diélectrique et ses propriétés optiques sont décrites par sa polarisabilité α . Un dipôle électrique est induit par le champ proche de l'objet et ce dipôle rayonne dans la partie conique de la pointe. On supposera que le signal détecté est proportionnel au module carré du dipôle induit, donc proportionnel au module carré du champ proche à la position de l'apex de la sonde repérée par le vecteur $\mathbf{R}_T = (\mathbf{p}_T, z_T)$:

$$I_D(\mathbf{R}_T) \approx |\mathbf{E}_2(\mathbf{R}_T)|^2. \quad (3.60)$$

Notons qu'il s'agit d'une approximation. Une méthode rigoureuse permettant de décrire la formation du signal a été présentée au chapitre 2.

3.7.3 Calcul de l'intensité détectée

Le champ proche au-dessus de l'objet peut donc être calculé au moyen du formalisme présenté ci-dessus (paragraphe 3.4.5) : il s'agit d'un système avec deux milieux (verre ϵ_1 et vide $\epsilon_2 = 1$) avec une interface de profil $z = P(\mathbf{p})$. On désigne par \mathbf{E}_{inc} l'amplitude du champ incident et par \mathbf{q}_{inc} la projection de son vecteur d'onde dans le plan (xy) .

Si les rugosités ont une hauteur faible, l'approximation de Born est valable. Ce qui permet d'écrire le champ diffracté au niveau de la pointe, sous la forme :

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{R}_T) = \mathbf{E}_2^{(0)}(\mathbf{R}_T) + \mathbf{E}_2^{(1)}(\mathbf{R}_T). \quad (3.61)$$

L'ordre zéro $\mathbf{E}_2^{(0)}(\mathbf{R}_T)$ est ici le champ transmis par une interface plane :

$$\mathbf{E}_2^{(0)}(\mathbf{R}_T) = T(\mathbf{q}_{inc})\mathbf{E}_{inc} \exp[i\mathbf{k}_2^+(\mathbf{q}_{inc}) \cdot \mathbf{R}_T] . \quad (3.62)$$

L'ordre un s'obtient par intégration sur tous les vecteurs d'onde diffractés :

$$\mathbf{E}_2^{(1)}(\mathbf{R}_T) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \left\{ e^{[i\mathbf{k}_2^+(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_T]} \hat{P}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{inc}) D_2(\mathbf{q}) T(\mathbf{q}_{inc}) \mathbf{E}_{inc} \right\} d\mathbf{q} . \quad (3.63)$$

3.7.4 Discussion

L'avantage de travailler avec la méthode de Rayleigh perturbative est d'obtenir des équations analytiques et de pouvoir analyser l'influence des divers paramètres sur la formation des images.

Dans cette discussion, l'**objet** est le profil $P(\mathbf{p})$. Le champ proche au-dessus de l'objet (éq. 3.61) est constitué de deux termes, le premier est un terme spéculaire qui est le champ transmis par l'interface sans relief. Ce terme est indépendant du profil de la surface, si l'angle d'incidence est au-dessus de l'angle critique, ce terme correspond à l'onde évanescence de Fresnel car $w_2^+(\mathbf{q}_{inc})$ est imaginaire pur. Pour un balayage de la pointe à altitude constante ($z_T = \text{constante}$), ce terme donne un fond continu aux images. Le terme qui contient de l'information sur l'objet est le terme de Born, $\mathbf{E}_2^{(1)}(\mathbf{R}_T)$ (éq. 3.63). Ce terme a une interprétation très simple, il suffit de suivre l'intégrale de droite à gauche : le champ incident est transmis, puis diffracté ($D_2(\mathbf{q})$), par la rugosité \hat{P} , puis il y a propagation jusqu'à la sonde $\exp[i\mathbf{k}_2^+(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_T]$. Il faut, bien évidemment, sommer sur tous les vecteurs d'onde transversaux diffractés \mathbf{q} . Dans le champ diffracté, la fréquence spatiale de l'objet apparaît dans la transformée de Fourier du profil, \hat{P} , sous la forme $\mathbf{q} - \mathbf{q}_{inc}$. La diffraction se traduit par une relation simple entre les vecteurs d'onde :

$$\mathbf{q}_{diffracté} = \mathbf{q}_{inc} + \mathbf{q}_{objet} . \quad (3.64)$$

Pour un objet périodique (2D), \mathbf{q}_{objet} est un vecteur du réseau réciproque. Pour un réseau 1D de période a , $\mathbf{q}_{objet} = p \frac{2\pi}{a}$ où p est un entier relatif.

3.7.5 Formation des images en STOM

Pour discuter de la formation des images en STOM, il est plus commode de transformer la formule (3.63) en faisant la transformation $\mathbf{q} - \mathbf{q}_{inc} \longrightarrow \mathbf{q}$ de façon à faire apparaître le spectre de l'objet explicitement :

$$\mathbf{E}_2^{(1)}(\mathbf{R}_T) = \frac{\exp[i\mathbf{q}_{inc} \cdot \mathbf{p}_T]}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \hat{P}(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_T] \left\{ \exp[iz_T w_2^+(\mathbf{q} + \mathbf{q}_{inc})] D_2(\mathbf{q} + \mathbf{q}_{inc}) \cdot T(\mathbf{q}_{inc}) \cdot \mathbf{E}_{inc} \right\} d\mathbf{q} . \quad (3.65)$$

On constate alors que la transformée de Fourier du champ diffracté est proportionnelle à la transformée de Fourier du profil de l'interface. Mais le coefficient de proportionnalité dépend de la fréquence spatiale de l'objet et il va filtrer le spectre de l'objet. Ce filtrage comprend 2 termes :

- un filtrage de propagation selon z : $\mathfrak{F}(\mathbf{q}) = \exp[iz_T w_2^+(\mathbf{q} + \mathbf{q}_{inc})]$,
- un filtrage de diffraction : $\mathfrak{D}(\mathbf{q}) = D_2(\mathbf{q} + \mathbf{q}_{inc}) \cdot T(\mathbf{q}_{inc}) \cdot \mathbf{E}_{inc}$.

3.7.5.1 Filtrage de propagation

Le filtrage de propagation est le terme qui permet de comprendre le principe de fonctionnement de la microscopie optique en champ proche. Pour les basses fréquences spatiales ($q < \frac{2\pi}{\lambda}$), w_2^+ est réel, $\mathfrak{F}(\mathbf{q})$ est un nombre complexe de module égal à 1 et correspond à un déphasage. Par contre pour les hautes fréquences spatiales ($q > \frac{2\pi}{\lambda}$), w_2^+ est imaginaire pur, $\mathfrak{F}(\mathbf{q})$ est un nombre réel positif inférieur à un et

traduisant une atténuation. Cette atténuation augmente avec la distance pointe-objet, de plus il est facile de remarquer que plus q est grand plus l'atténuation va être importante :

$$w_2^+(\mathbf{q} + \mathbf{q}_{inc}) = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 - (\mathbf{q} + \mathbf{q}_{inc})^2} \quad (3.66)$$

$$\longrightarrow +i|q| \quad \text{pour } q \gg \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{pratiquement } q > 2\frac{2\pi}{\lambda}).$$

La propagation selon z est donc un filtre passe-bas.

L'analyse de l'équation précédente montre que le résultat devient très vite indépendant du vecteur d'onde incident et donc de la longueur d'onde incidente.

Pour un objet de grande dimension par rapport à la longueur d'onde, son spectre comporte essentiellement des basses fréquences ($\hat{P}(\mathbf{q}) = 0$ pour $q > \frac{2\pi}{\lambda}$). Le champ diffracté par l'objet ne comporte que des ondes planes homogènes et propagatives. Elles peuvent être collectées à l'infini à l'aide d'une lentille et l'on obtient une image de l'objet en champ lointain fortement corrélée à la structure de l'objet.

Lorsque la taille de l'objet diminue, les angles de diffraction deviennent plus importants, des hautes fréquences spatiales deviennent significatives, l'image de l'objet en champ lointain est déformée. Il s'agit de la diffraction de Fresnel puis de Fraunhofer.

Pour un objet encore plus petit, l'essentiel du spectre correspond à des hautes fréquences spatiales qui vont donner des ondes évanescentes. Ces ondes ne peuvent être captées en champ lointain et il faut un microscope en champ proche pour les détecter.

3.7.5.2 Distance et résolution

Contrairement à la microscopie conventionnelle, en microscopie optique en champ proche, il n'y a pas de critère absolu de résolution. Néanmoins, la discussion précédente permet de répondre à une question très importante : à quelle distance (en z) doit être placée la sonde optique pour avoir une certaine résolution ?

Pour un détail de l'objet de dimension a , la fréquence spatiale associée est $q_a = \frac{2\pi}{a}$. Si a est plus petit que la longueur d'onde q_a est une haute fréquence spatiale et correspond à une onde évanescente. Le facteur de filtrage est :

$$\mathfrak{F}(q_a) \approx \exp[-q_a z_T] = \exp\left[-\frac{2\pi}{a} z_T\right]. \quad (3.67)$$

Le signal relatif au petit détail va s'atténuer quand la distance sonde-objet va augmenter. Le critère de résolution, dépend du pouvoir du microscope en champ proche de séparer la fréquence q_a des hautes fréquences et du bruit de fond. Un critère raisonnable consiste à considérer que l'on pourra « résoudre » la fréquence q_a si son facteur d'atténuation est supérieur à $1/e$. En STOM, la distance d'approche de la sonde optique pour résoudre un détail de dimension $a < \lambda$ est de l'ordre de $a/2\pi$. Remarquons que cette distance est indépendante de la longueur d'onde.

L'essentiel de la discussion de ce paragraphe, n'est pas spécifique du STOM mais demeure valable pour tous les microscopes optiques en champ proche.

3.7.6 Fonction de transfert et réponse impulsionnelle

3.7.7 Rappels

En microscopie conventionnelle, en champ lointain, les qualités d'un microscope sont décrites par sa réponse impulsionnelle ou par sa fonction de transfert [88, 101]. Deux cas sont à envisager.

- En *éclairage incohérent*, l'objet est une intensité lumineuse (ou un éclairage), l'image est également une intensité. La réponse impulsionnelle incohérente connecte ces deux intensités par un produit de convolution.

- En *éclairage cohérent*, l'objet est une amplitude complexe (le champ) et l'image est également une amplitude complexe. La réponse impulsionnelle cohérente connecte ces deux amplitudes complexes.

La fonction de transfert est la transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle. La réponse impulsionnelle doit être indépendante de l'objet.

3.7.7.1 Quasi-réponse impulsionnelle

En microscopie en champ proche, on est dans une situation proche de celle de l'éclairage cohérent. L'éclairage est généralement issu d'un laser. Mais dans notre modèle de STOM, l'objet est le profil de la surface et on mesure une intensité. Donc même dans ce modèle très simplifié, où la pointe est ponctuelle et où l'on néglige le couplage pointe-surface, il est difficile de définir rigoureusement une fonction de transfert. Néanmoins pour des reliefs de hauteur très faible et dans le cadre de l'approximation de Born, J.-J. Greffet & *al.* [6] ont montré qu'il est possible de définir une « quasi » fonction de transfert.

Pour un relief de faible hauteur, l'amplitude diffractée est toujours très petite par rapport à l'amplitude de l'onde transmise. Dans l'intensité détectée on peut, en première approximation, négliger le terme quadratique en champ diffracté :

$$I_D(\mathbf{R}_T) = I_D(\mathbf{p}_T, z_T) = \left| \mathbf{E}_2^{(0)}(R_T) + \mathbf{E}_2^{(1)}(R_T) \right|^2 \approx I_D^{(0)}(z_T) + 2 \operatorname{Re} \left[\mathbf{E}_2^{(0)}(R_T) \cdot \mathbf{E}_2^{(1)}(R_T) \right] . \quad (3.68)$$

Dans cette équation, le premier terme correspond à l'intensité de l'onde transmise, elle contribue à un fond continu de l'image obtenue en balayant la pointe à altitude constante ($z_T = \text{cste}$). Le second terme est un terme d'interférence entre le champ diffracté et l'onde transmise. Il contient l'amplitude mais également la phase du champ diffracté. Ce terme peut être interprété comme un hologramme avec pour champ de référence $\mathbf{E}_2^{(0)}(R_T)$ ce qui fournit un moyen de reconstituer le profil de la surface [102]. De plus, ce terme est linéaire dans le profil de la surface, il est donc possible d'introduire une réponse impulsionnelle reliant l'intensité détectée et le profil de l'objet :

$$I_D(\mathbf{R}_T) = I_D(\mathbf{p}_T, z_T) = I_D^{(0)}(z_T) + \iint_{-\infty}^{+\infty} P(\mathbf{p}_T) H(\mathbf{p}_T - \mathbf{p}; z_T, \mathbf{q}_{inc}, \mathbf{e}_{inc}) d\mathbf{p} . \quad (3.69)$$

Il s'agit d'une « quasi » réponse impulsionnelle car elle est bien indépendante du profil de la surface mais dépend encore de la constante diélectrique du milieu. De plus, elle dépend de la distance pointe-surface et elle est fonction du champ incident, c'est-à-dire de son vecteur d'onde \mathbf{q}_{inc} et de sa polarisation \mathbf{e}_{inc} . La référence [70] étudie plus en détail les propriétés de cette « pseudo-fonction de transfert ».

3.8 Autre exemple d'application : microscope en mode émission

3.8.1 Principe du microscope tunnel optique inversé : I-STOM

Dans ce chapitre, nous allons décrire le principe de la modélisation d'un microscope où la pointe est utilisée en mode émission. Dans ce cas, la pointe est une nano-source et elle éclaire la surface de l'objet en champ proche. Le champ diffracté par l'objet est ensuite collecté en champ lointain. Généralement, ce champ diffracté est collecté au moyen d'une lentille et ce type de microscope est appelé SNOM (Scanning Near-field Optical Microscope) ou N-SOM (Near-field Scanning Optical Microscope). Dans cette étude nous avons choisi de modéliser une configuration initialement proposée par B. Hecht & *al.* [103]. Le principe de cette configuration est présenté sur la figure (3.4). L'objet est posé sur une lentille demi-boule en verre. La sonde est utilisée en mode émission, elle éclaire l'objet en champ proche. Le champ diffracté par l'objet est collecté en champ lointain sur un détecteur quasi-ponctuel. La direction de détection est repérée par les angles θ_D et Ψ_D (θ_D est l'angle d'incidence de l'onde diffractée et Ψ_D mesure l'angle du plan de diffraction avec le plan (xz)). On note \mathbf{k}_D le vecteur d'onde correspondant à la direction de détection et R_D la distance du détecteur de l'origine du repère. La surface du détecteur est dS , ce qui permet d'introduire l'angle solide de détection $d\Omega_D = \frac{dS}{(R_D)^2}$. Lorsque l'angle d'incidence de détection θ_D est inférieur à

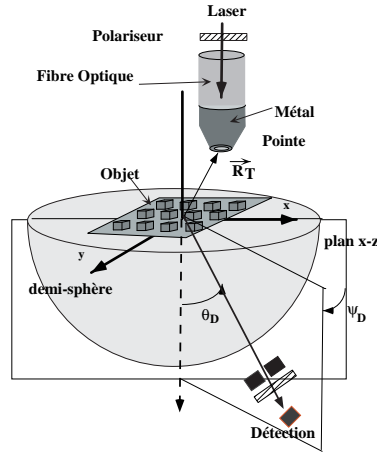


FIG. 3.4: Principe du microscope tunnel optique inversé (I-STOM).

l'angle limite vide-verre, l'onde captée par le détecteur correspond à une onde issue du vide homogène. Mais si l'angle θ_D est supérieur à l'angle limite, l'onde détectée est issue d'une onde évanescente dans le vide avant l'interface vide-verre. D. Pohl appelle la détection dans le second cas, détection dans la « région interdite » (forbidden) car on ne devrait rien détecter s'il n'y avait pas d'ondes évanescences.

La configuration précédente est parfois appelée T-NOM (Tunneling Near-field Optical Microscope). Mais il s'agit en fait d'un microscope tunnel optique où le sens de propagation de la lumière doit être inversé et nous préférons l'acronyme I-STOM (Inverted STOM) [104].

Remarques :

- Dans le montage utilisé pratiquement par le groupe de D. Pohl, une optique de collection à base de miroirs est utilisée pour augmenter l'intensité détectée [103].
- En utilisant une lentille demi-boule avec une interface plane parfaite, sans rugosité, le montage ci-dessus (fig. 3.4) peut être utilisé pour caractériser optiquement les nano-sources [105].

3.8.2 Modélisation

Dans ce modèle simple, l'objet est le profil $P(\mathbf{p})$ de l'interface plane. Cette interface est le plan $z = 0$. La pointe est située dans le vide, ses coordonnées sont $\mathbf{R}_T = (x_T, y_T, z_T) = (\mathbf{p}_T, z_T)$ avec $z_T < 0$. Cette pointe est une nano-source qui émet dans le référentiel $((xyz))$ lié au dioptré, le champ incident (cf. équation 3.31)

$$\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_T) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{F}_{inc}(\mathbf{q}; \mathbf{R}_T) \exp[ik_1^+(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{q}. \quad (3.70)$$

Le champ diffracté dans le verre $\mathbf{E}_2(\mathbf{r})$ peut être calculé avec les formules du § 3.4.5, le spectre spatial de $\mathbf{E}_2(\mathbf{r})$ étant relié linéairement au spectre spatial du champ incident $\mathbf{F}_{inc}(\mathbf{q}; \mathbf{R}_T)$. Pour achever le calcul, il faut connaître ces amplitudes incidentes et être en mesure de calculer la limite sur le détecteur, à grande distance, du champ $\mathbf{E}_2(\mathbf{r})$.

3.8.2.1 Limite à grande distance d'un spectre d'ondes planes

Le champ dans le verre est un développement de Rayleigh sans ondes descendantes :

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{F}_2(\mathbf{q}) \exp[iw_2^+(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{z}] \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}] d\mathbf{q}. \quad (3.71)$$

La limite à grande distance de ce genre d'intégrale est un résultat très utile pour de nombreuses applications. Une solution peut être aisément obtenue par une approche physique simple ([76] chapitre 11.6). Mais la limite à grande distance de l'intégrale (3.71) est mathématiquement délicate et demande une procédure soignée. La démonstration à l'aide de la méthode de la phase stationnaire figure dans l'article [106] et dans le livre de L. Mandel et E. Wolf ([9] chapitre 3.3.4). Les résultats sont rappelés dans le livre de M. Nieto-Vesperinas ([8] chapitre 2.12).

Lorsque $R \rightarrow \infty$ dans une direction fixe, la limite du spectre d'onde plane est :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} e[\mathbf{E}_2(\mathbf{p}, z)] = -\frac{ik_2 e^{ik_2 R}}{2\pi R} F_2(k_2 \frac{\mathbf{p}}{R}) . \quad (3.72)$$

À l'infini, la limite du spectre d'onde plane (eq. 3.71) est proportionnelle à l'amplitude de Fourier pour la fréquence spatiale $k_2 \frac{\mathbf{p}}{R}$. Remarquons que ce résultat est la base de la formulation de la diffraction de Fraunhofer (cf. chapitre 1 de ce livre).

3.8.2.2 Modélisation de la nano-source

La modélisation du champ émis par la nano-source est la partie la plus délicate de cette modélisation et ce problème mérite encore des études théoriques et une confrontation théorie–expérience. Pour notre propos, il suffit de caractériser l'émission de la sonde par le champ qu'elle émet dans son référentiel propre. On place la nano-source à l'origine des coordonnées et l'on caractérise son émission par le champ émis dans un plan de référence, par exemple le plan $z = 0$. On introduit alors la transformée de Fourier $2D$ de ce champ :

$$\mathbf{E}_T(\mathbf{p}, z = 0; \mathbf{R}_T = \mathbf{0}) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{F}_T(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}] d\mathbf{q} . \quad (3.73)$$

En fait, les amplitudes spectrales de la sonde $\mathbf{F}_T(\mathbf{q})$ sont les caractéristiques pertinentes de son émission et de ses qualités optiques en champ proche, beaucoup plus que la forme géométrique de cette sonde.

Lorsque la pointe est en \mathbf{R}_T il faut calculer le champ incident sur le dioptre. Si la sonde est suffisamment fine, on peut négliger le couplage pointe–surface et le champ incident sur l'objet est obtenu par simple changement de référentiel et propagation du champ de l'équation 3.73. Ce qui permet de relier l'amplitude de Fourier du champ incident à celle de la sonde :

$$\mathbf{F}_{inc}(\mathbf{q}; \mathbf{R}_T) = \mathbf{F}_T(\mathbf{q}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_T + iw_1(\mathbf{q})|z_T|] . \quad (3.74)$$

Il reste simplement à obtenir une description du spectre caractéristique de la nano-source : $\mathbf{F}_T(\mathbf{q})$

Pour une pointe diélectrique sans métallisation, un modèle de dipôle en émission peut être employé dans une première approche. Pour une pointe métallisée, le modèle de Bethe-Bouwkamp s'est avéré être un bon modèle [105].

3.8.3 Intensité détectée

Le dioptre sphérique, situé entre l'objet et le détecteur, travaille pratiquement en incidence normale. Il ne dévie pas les rayons lumineux et son action se traduit par un simple coefficient de transmission. À partir des résultats précédents, il est facile d'obtenir l'intensité détectée. Si l'on suppose qu'il n'y a pas de polariseur devant le détecteur, l'intensité détectée est donc proportionnelle au module carré de l'équation 3.72. En introduisant la partie transversale de la direction de détection \mathbf{q}_D on obtient :

$$\frac{dI_D}{d\Omega_D} \approx |\mathbf{F}_2(\mathbf{q}_D)|^2 . \quad (3.75)$$

D'après le paragraphe (3.4.5) cette amplitude comprend un terme spéculaire, qui serait seul si la surface était plane, et un terme de diffraction :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_2(\mathbf{q}) &= T(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{F}_{inc}(\mathbf{q}; \mathbf{R}_T) + \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \hat{P}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0) D_m(\mathbf{q}) \cdot T(\mathbf{q}_0) \cdot \mathbf{F}_{inc}(\mathbf{q}_0; \mathbf{R}_T) d\mathbf{q}_0 \\ &= T(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{F}_T(\mathbf{q}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_T + iw_1(\mathbf{q}) |z_T|] + \\ &\quad \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \iint_{-\infty}^{+\infty} \hat{P}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0) D_m(\mathbf{q}) \cdot T(\mathbf{q}_0) \cdot \mathbf{F}_T(\mathbf{q}_0) \exp[-i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{p}_T + iw_1(\mathbf{q}_0) |z_T|] d\mathbf{q}_0 . \end{aligned}$$

3.9 Discussion

3.9.1 Terme spéculaire

Le premier terme est un terme spéculaire, il correspond à un champ transmis dans le verre. Si l'interface vide-verre est parfaitement plane, les coefficients de la matrice $T(\mathbf{q})$ sont facilement calculables, la mesure de l'intensité détectée en changeant la direction de détection, permet de remonter au spectre de la nano-source [105].

3.9.2 Fonctionnement du I-STOM

Pour une application en microscopie, la direction de détection va être fixée. Si la sonde est déplacée à altitude constante ($z_T = \text{constante}$) le terme spéculaire est une constante qui ajoutera un fond continu aux images. Par contre le second terme de l'équation (3.8.3), le terme de diffraction, dépend du spectre de l'objet et il est le terme fondamental en imagerie. L'équation précédente permet de comprendre le principe de fonctionnement du microscope en champ proche en mode émission. Un objet plus petit que λ éclairé par une onde plane, diffracte des ondes évanescentes indétectables en champ lointain. Une nano-source, de dimension plus petite que λ , émet beaucoup d'ondes évanescentes. En éclairant un petit objet par une nano-source, la diffraction transforme les ondes évanescentes en ondes homogènes qui peuvent être captées en champ lointain. Ceci est traduit mathématiquement par le produit de convolution du second terme de l'équation (3.8.3). Une nano-source efficace doit avoir un spectre significatif pour les grandes fréquences spatiales ($q > 2\pi/\lambda$). L'influence du diamètre de la nano-source sur ce spectre est étudié dans la référence [105] à l'aide du modèle de Bethe Bouwkamp.

3.9.2.1 Réciprocité du I-STOM et du STOM

Une nano-source idéale possède un spectre spatial plat pour toutes les fréquences $\mathbf{F}_T(\mathbf{q}) = \text{cte}$, ce qui correspond physiquement à une source ponctuelle. Il faut remarquer dans ce cas, la grande similitude des équations du STOM et du I-STOM. La direction de détection joue pour le I-STOM le rôle de la direction du faisceau incident pour le STOM. Ceci mis à part, les résultats sont identiques. La discussion de l'influence de la distance pointe-surface et l'étude de la réponse impulsionnelle peuvent être menées de façon complètement similaire à ce qui a été réalisé en STOM.

Cette symétrie dans les résultats des deux configurations est en fait un résultat général démontré de manière très élégante à partir du théorème de réciprocité [63, 107].

3.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'application de la méthode de perturbation appliquée à la microscopie optique en champ proche. Le principe de la méthode a été décrit sur un exemple simple (diffraction sur un métal parfait) et la base des calculs dans les cas plus généraux ont été présentés. Le lien avec la méthode de la fonction de Green a été présenté et nous avons abordé les limites de validité de la méthode.

Les deux applications qui ont été décrites ici (STOM et I-STOM) ont été choisies pour leur simplicité (une interface unique et la mise en œuvre d'un modèle simple de pointes) et leur intérêt pédagogique. La bibliographie que nous avons citée au long de ce texte montre toutes les possibilités de cette méthode. Elle

permet de décrire et de comprendre l'essentiel des phénomènes en optique en champ proche. Les formules analytiques simplifient la discussion de l'influence des paramètres expérimentaux, permettant l'introduction d'une réponse impulsionnelle et de discuter de la « réciprocité » des différentes configurations de microscope.

Du point de vue quantitatif, pour des reliefs de faible hauteur, les résultats obtenus par la méthode perturbative sont plus que satisfaisants. Vue l'imprécision qui règne sur les paramètres expérimentaux essentiels (distance pointe-objet, forme de la pointe, constante diélectrique, etc.), l'utilisation de méthodes plus rigoureuses (*a priori*) est souvent injustifiée. Pour des objets métalliques ou métallisés, cette méthode est particulièrement compétitive par rapport aux autres méthodes. L'étude de la production, propagation, diffraction de plasmons de surface est un excellent domaine d'application de la méthode perturbative [86,100]. Dans des expériences récentes de diffraction de plasmons de surface excités localement par un SNOM en mode émission, la méthode perturbative est parvenue à modéliser de manière très satisfaisante l'interaction des champs et de la matière. Pour des champs incidents qui ne sont pas des ondes planes, cette méthode qui travaille dans l'espace de Fourier, est particulièrement facile à utiliser et efficace : nano-source [108], faisceau gaussien en STOM [109, 110], microscope par mesure du temps de déclin de fluorescence [111].

Néanmoins la confrontation avec les autres méthodes est nécessaire pour trouver les limites de validité de la méthode perturbative. De plus, des problèmes encore non totalement résolus (modélisation des pointes 3D, étude du couplage pointe-surface) restent hors de portée de la méthode perturbative limitée à l'approximation de Born.

Chapitre 4

Méthode de la fonction de Green en optique de champ proche

Sommaire

4.1	Introduction	77
4.2	Fonction de Green et équations de Maxwell	78
4.2.1	Notion de fonction de Green	78
4.2.2	L'équation de Lippmann–Schwinger en électromagnétisme	79
4.2.3	Modification de l'équation de Lippmann–Schwinger	82
4.3	Fonction de Green et théories microscopiques	84
4.4	Quelques applications	84
4.4.1	Densité d'états au voisinage d'un échantillon	85
4.4.2	Durée de vie d'un état de fluorescence	86
4.4.3	Cartographie du champ électromagnétique	86
4.4.4	Spectroscopie locale par détection de champ proche	87

4.1 Introduction

L'optique en champ proche exploite le champ électromagnétique évanescent qui apparaît à proximité d'un objet diffusant ou réfléchissant la lumière [1, 2, 18, 112–115]. L'importance de ce phénomène est considérable. En effet dans le champ proche, l'énergie peut se concentrer dans des régions petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière. Sur ces fondements, une microscopie optique en champ proche à balayage s'est développée depuis plusieurs années [116–118]. Par la même occasion, elle a mis en évidence les limites de notre connaissance de l'optique des systèmes mésoscopiques (utilisés en microscopie en champ proche). En effet, avant l'apparition de l'optique de champ proche, ce domaine était resté nettement en recul par rapport au savoir accumulé sur les systèmes microscopiques ou macroscopiques [119]. La cause de ce retard réside dans le fait qu'aucune approximation n'est vraiment satisfaisante pour aborder des systèmes optiques dont la taille varie entre quelques dizaines de nanomètres et quelques microns. Il est donc nécessaire de résoudre l'ensemble complet des équations de Maxwell en adoptant une technique capable de s'adapter à la géométrie complexe de ces systèmes [4–6, 120]. Stimulée par cette nouvelle discipline, l'étude théorique des phénomènes optiques, au voisinage ou à l'intérieur de structures sub-longueur d'onde, a incité les théoriciens du domaine à développer un ensemble de méthodologies en adéquation avec ces besoins. La théorie des *fonctions de Green dyadiques* (appelées quelques fois *susceptibilités du champ*) répond aux exigences de l'optique de champ proche [121, 122].

Ce formalisme permet, lorsqu'il est accompagné d'une procédure de discrétisation adéquate, d'analyser une large classe de phénomènes de proximité pour lesquels l'interaction d'entités microscopiques (atomes, molécules, etc.) ou macroscopiques (agrégats, particules, etc.) avec un environnement de géométrie complexe, doit être traitée de façon autocohérente. Le présent chapitre a pour principal objectif d'exposer les bases physiques et mathématiques de cette méthode pour l'optique de champ proche. Des éléments de

comparaison avec d'autres techniques seront aussi présentés (*théorie microscopique dipolaire* et développement perturbatif de Rayleigh). Quelques applications concrètes de la méthode de Green en géométrie tridimensionnelle seront proposées à la fin du chapitre.

4.2 Fonction de Green et équations de Maxwell

Depuis de nombreuses années la technique des fonctions de Green constitue un outil puissant d'analyse des phénomènes de diffusion avec des ondes de nature scalaire ou vectorielle. Son principal avantage réside dans le fait qu'elle permet de traiter de façon exacte des situations où la symétrie est fortement réduite. C'est par exemple avec cette méthode que le problème du transfert d'électrons par effet tunnel, entre la pointe et l'échantillon d'un microscope STM, a pu être décrit pour la première fois de façon autocohérente [123]. Les bases mathématiques de cette technique sont consignées dans de nombreux ouvrages spécialisés [124, 125]. Des détails plus spécifiquement dédiés à des applications *champ proche* peuvent être trouvés dans des thèses récentes [119, 126, 127] ainsi que dans quelques articles de revue [5, 6, 128, 129].

4.2.1 Notion de fonction de Green

Considérons un opérateur différentiel $\mathcal{O}_{\mathbf{r}}$ et l'équation avec second membre suivante :

$$\mathcal{O}_{\mathbf{r}}f(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}). \quad (4.1)$$

La fonction de Green $\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ associée à cette équation est définie par

$$\mathcal{O}_{\mathbf{r}}\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (4.2)$$

Cette fonction \mathcal{G} est tabulée pour un grand nombre d'opérateurs différentiels utilisés en physique [124]. Cette fonction joue un rôle important dans la théorie mathématique des équations différentielles puisque sa connaissance suffit à résoudre toutes formes de solutions particulières associées à l'équation différentielle de départ. En effet, à partir de l'équation (4.1), on peut écrire :

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1}h(\mathbf{r}) \\ &= \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')h(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \\ &= \int \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')h(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \\ &= \int \mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')h(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

À titre d'exemple on peut choisir l'équation de Poisson :

$$\begin{aligned} \Delta\Phi(\mathbf{r}) &= -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \\ \Delta\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \end{aligned}$$

où $\Phi(\mathbf{r})$ est le potentiel électrostatique et $\rho(\mathbf{r})$ la densité de charge.

La fonction de Green associée s'écrit :

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (4.3)$$

d'où la solution suivante

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}) &= \int -\frac{1}{\epsilon_0}\rho(\mathbf{r}')\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d\mathbf{r}' \\ \Phi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

4.2.2 L'équation de Lippmann–Schwinger en électromagnétisme

Cette section développe la théorie de la fonction de Green dite « dyadique », c'est-à-dire se présentant sous la forme d'un tenseur de rang deux dans l'espace cartésien. L'aspect tensoriel du tenseur de Green en électromagnétisme découle directement de la nature vectorielle des champs électriques et magnétiques (voir chapitre 1). Notons que cet aspect tensoriel persiste même dans la limite électrostatique qui consiste à négliger les effets de retard.

4.2.2.1 Équations de Maxwell et tenseur de Green

Dans le système international, les quatre équations de Maxwell s'écrivent

$$\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{équation de Maxwell – Faraday}) \quad (4.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (4.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \quad (\text{équation de Poisson}) \quad (4.6)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{eq. de Maxwell – Ampère}) \quad (4.7)$$

où $\rho(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ représentent respectivement, la densité de charge et de courant d'un système de forme arbitraire, supposé non magnétique. Les dérivées temporelles peuvent être éliminées après transformée de Fourier. On obtient alors :

$$\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (4.9)$$

$$\varepsilon(\omega) \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \rho(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.10)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega\mu_0\varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \mu_0\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.11)$$

où ε représente la constante diélectrique de l'environnement.

La description du champ électrique se fait de la façon suivante : en utilisant d'une part l'identité bien connue

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{W}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{W}) - \Delta \mathbf{W} , \quad (4.12)$$

ainsi que les deux relations qui établissent le lien entre densité de charge et de courant et densité de polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$ à l'intérieur de l'objet, soit

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) ,$$

on aboutit alors à l'équation d'onde :

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)) = i\omega[-i\omega\mu_0\varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \mu_0\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega)] \quad (4.13)$$

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + k^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -\left[\frac{k_0^2}{\varepsilon_0} + \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \nabla \nabla\right] \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) , \quad (4.14)$$

avec $k^2 = \omega^2\mu_0\varepsilon$ et $k_0^2 = \omega^2/c^2$.

La fonction de Green *scalaire* associée à cette équation (4.14) est solution de l'équation différentielle suivante :

$$\Delta \mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + k^2 \mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') . \quad (4.15)$$

L'équation d'onde (4.14) peut être ré-écrite sous la forme opératorielle suivante :

$$\mathcal{O} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -\mathcal{Q}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) , \quad (4.16)$$

où O et Q sont deux opérateurs différentiels définis par :

$$\begin{aligned} O &= \Delta + k^2 \\ Q &= \frac{k_0^2}{\epsilon_0} \mathbf{I} + \frac{1}{\epsilon(\omega)} \nabla \nabla. \end{aligned}$$

On peut définir une fonction de Green dyadique \mathbf{S}_0 (ou tenseur de Green) par¹ :

$$O \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -Q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (4.17)$$

Or, d'après l'équation (4.16) et l'identité :

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -O^{-1} Q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.18)$$

on voit apparaître la forme intégrale suivante :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -O^{-1} Q \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.19)$$

$$= -O^{-1} \int Q \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (4.20)$$

$$= \int \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}'. \quad (4.21)$$

La solution générale s'écrit alors :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}', \quad (4.22)$$

où $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ est la solution de l'équation homogène. Dans le cadre de l'approximation de la réponse linéaire on peut établir une relation simple entre le champ dans l'objet et la polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$, soit :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) = \chi_{ob}(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega). \quad (4.23)$$

Pour une approche locale de la réponse du système, la susceptibilité $\chi_{ob}(\mathbf{r}', \omega)$ est directement reliée à la différence de constante diélectrique entre environnement et objet, soit

$$\chi_{ob}(\mathbf{r}', \omega) = \epsilon_{ob}(\mathbf{r}', \omega) - \epsilon(\omega), \quad (4.24)$$

si \mathbf{r}' appartient à l'objet, et

$$\chi_{ob}(\mathbf{r}', \omega) = 0 \quad (4.25)$$

à l'extérieur de l'objet. Ces dernières relations permettent d'écrire pour le champ électrique l'équation de Lippmann-Schwinger :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi_{ob}(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}'. \quad (4.26)$$

4.2.2.2 Forme explicite du tenseur de Green \mathbf{S}_0

Il reste maintenant à expliciter la forme de $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Ceci peut se faire à partir de la relation (4.18)

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -O^{-1} \cdot Q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Or, d'après (4.15), on peut déduire l'identité suivante :

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -O^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.27)$$

1. En conséquence directe de la nature tensorielle de l'opérateur Q ce type de fonction de Green est une fonction tensorielle de second rang, i.e., se présentant sous forme d'un tableau à neuf composantes.

soit

$$Q \mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -Q O^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (4.28)$$

En multipliant les deux membres de cette équation par l'opérateur O , il vient

$$O Q \mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -O Q O^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (4.29)$$

Finalement, en remarquant que les opérateurs O et Q commutent, on obtient une relation opératorielle simple entre \mathcal{G}_0 et le tenseur de Green \mathbf{S}_0 , soit

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = Q \mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \quad (4.30)$$

avec [124]

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (4.31)$$

Cela conduit à la relation

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \left[\frac{k_0^2}{\epsilon_0} \mathbf{I} + \frac{1}{\epsilon(\omega)} \nabla_r \nabla_{r'} \right] \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (4.32)$$

qui, en posant $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, peut s'écrire sous la forme analytique suivante²

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = [-k^2 \mathbf{T}_1(\mathbf{R}) - ik \mathbf{T}_2(\mathbf{R}) + \mathbf{T}_3(\mathbf{R})] \frac{e^{ik|\mathbf{R}|}}{4\pi\epsilon(\omega)} \quad (4.33)$$

où \mathbf{T}_1 , \mathbf{T}_2 et \mathbf{T}_3 sont trois tenseurs dyadiques qui décrivent les effets de champ lointain et de champ proche,

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_1(\mathbf{R}) &= \frac{\mathbf{R}\mathbf{R} - \mathbf{I}R^2}{R^3} \\ \mathbf{T}_2(\mathbf{R}) &= \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - \mathbf{I}R^2}{R^4} \\ \mathbf{T}_3(\mathbf{R}) &= \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - \mathbf{I}R^2}{R^5}. \end{aligned}$$

Le tenseur \mathbf{S}_0 est, à une constante près, identique au tenseur de Green de l'espace libre $\overset{\leftrightarrow}{G}$ introduit au chapitre 1.

Lorsque les distances en jeu sont petites par rapport à la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 2\pi c / \sqrt{\epsilon(\omega)}\omega$), les effets de retard disparaissent et $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ se réduit à :

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{T}_3(\mathbf{R}). \quad (4.34)$$

On retrouve alors l'expression du tenseur de Green dans la limite électrostatique (voir chapitre 1).

² Lorsque \mathbf{S}_0 est multiplié à droite par un vecteur dipolaire placé en \mathbf{r}' le résultat donne le champ du dipôle en \mathbf{r} [130] (voir également le chapitre 1).

4.2.3 Modification de l'équation de Lippmann–Schwinger en présence d'un système de référence plus élaboré

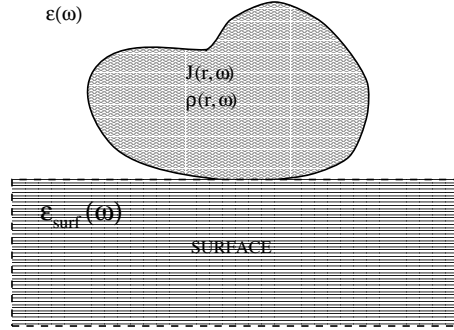


FIG. 4.1: Objet de forme arbitraire supporté par une surface plane.

Dans cet exemple, le système de référence est un demi-espace de matière homogène et non plus le milieu homogène seul. Le tenseur de Green associé à cette nouvelle géométrie doit alors vérifier les conditions aux limites sur la surface du support. Cela a pour effet d'engendrer un *terme de réflexion* dans le demi-espace où se trouve l'objet. On a alors :

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega). \quad (4.35)$$

Cette seconde contribution dépend uniquement des propriétés de la surface sous-jacente. Elle fut introduite pour la première fois par A. MacLachlan dans le contexte des forces de van der Waals [131] au voisinage des surfaces [7]. Elle fut reprise par G. Agarwal en 1975 dans le cadre de plusieurs études générales d'électrodynamique quantique au voisinage des surfaces [132]. L'équation de Lippmann–Schwinger (4.26) s'écrit alors :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_v \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi_{ob}(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (4.36)$$

où v est le volume de la perturbation (objet). Des résolutions approchées (itératives) ou exactes de cette équation peuvent être effectuées.

4.2.3.1 Résolution approchée : approximations successives de Born

(i) Dans le cadre de la première *approximation de Born*, on suppose que le champ à l'intérieur de l'objet reste identique au champ d'illumination. Les interactions multiples à l'intérieur de l'objet sont négligées. On a alors :

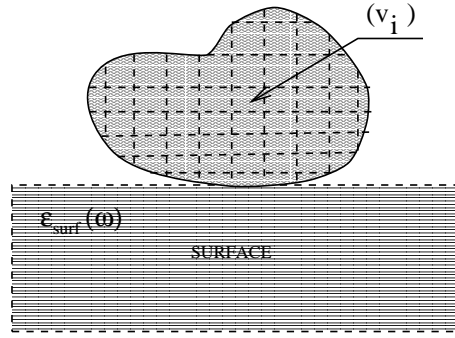
$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_v \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi_{ob}(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}'. \quad (4.37)$$

(ii) La deuxième approximation de Born consiste à réintroduire la solution précédente $\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, \omega)$ dans l'équation intégrale, soit :

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_v \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi_{ob}(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}'. \quad (4.38)$$

Une discussion du domaine de validité est présentée au chapitre 3.

4.2.3.2 Résolution exacte par discrétisation en volume de la zone source

FIG. 4.2: Discrétisation de la zone source en N cellules de volume v_i .

On cherche tout d'abord le champ dans l'objet par discrétisation du volume v . Cette procédure engendre un système de N équations vectorielles à N inconnues $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \omega)$, soit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i, \omega) + \chi(\omega) \sum_{j=1}^N v_j \mathbf{S}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) . \quad (4.39)$$

Ces équations peuvent se mettre sous forme d'un système linéaire :

$$\mathcal{E}_0(\omega) = \mathbf{M}(\omega) \cdot \mathcal{E}(\omega) \quad (4.40)$$

dans lequel $\mathcal{E}_0(\omega)$ et $\mathcal{E}(\omega)$ sont deux super-vecteurs définis par

$$\mathcal{E}_0(\omega) = (\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_1, \omega), \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_2, \omega), \dots, \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_N, \omega)) \quad (4.41)$$

et

$$\mathcal{E}(\omega) = (\mathbf{E}(\mathbf{r}_1, \omega), \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, \omega), \dots, \mathbf{E}(\mathbf{r}_N, \omega)) . \quad (4.42)$$

La quantité $\mathbf{M}(\omega)$ est une matrice $(3N \times 3N)$ dont les éléments sont définis par la relation :

$$\mathbf{M}_{i,j}(\omega) = \delta_{i,j} - \chi(\omega) v_j \mathbf{S}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) . \quad (4.43)$$

Le champ à l'intérieur de la zone source se calcule par résolution de ce système linéaire :

$$\mathcal{E}(\omega) = \mathbf{M}(\omega)^{-1} \cdot \mathcal{E}_0(\omega) . \quad (4.44)$$

Dans une seconde étape, le champ hors de la zone source se déduit à partir de celui calculé à l'intérieur de celle-ci, soit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \chi(\omega) \sum_j v_j \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) . \quad (4.45)$$

Remarque : La fonction de Green dyadique \mathbf{S}_0 contenue dans \mathbf{S} (cf. relations 4.35 et 4.43) diverge lorsque $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_j$. Cette divergence, au sein de la zone source, peut être levée (voir chap. 1). En fait l'origine de cette divergence peut être identifiée en remarquant qu'il n'est pas licite de commuter les opérateurs ∇^{-1} et \int dans l'équation (4.19) lorsque l'intégrand devient singulier ($\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$). Dans ce cas précis, il est prouvé que cette commutation entraîne un terme source supplémentaire, qui dépend de la forme des cellules de discrétisation [5, 17, 123, 127]. Pour un maillage tridimensionnel de la zone source à partir de cellules cubiques ou sphériques de volume v_i la limite s'écrit :

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i, \omega) = -\frac{1}{3v_i\epsilon(\omega)} . \quad (4.46)$$

4.2.3.3 Résolution exacte basée sur l'équation de Dyson

Afin de faciliter et d'optimiser la résolution du système linéaire (4.44) nous pouvons introduire le concept de *propagateur généralisé* [119, 123, 133] pour décrire l'état final du champ électrique. Cet objectif peut être accompli en faisant appel à l'équation de Dyson qui établit un lien direct entre le propagateur du système de référence \mathbf{S} et le propagateur \mathcal{S} du système complet (cf. figure 4.1). La formulation mathématique de cette équation est la suivante :

$$\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int_V \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathcal{S}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}'' \quad (4.47)$$

où comme précédemment l'intégrale de volume est effectuée sur l'objet à l'intérieur du système de référence (cf. figure 4.1). L'utilisation combinée de cette relation avec l'équation de Lippmann-Schwinger produit une forme linéaire très concise et adaptée à la description du champ électrique dans tout l'espace, soit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \int_V \mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (4.48)$$

En raison de sa capacité à décrire la réponse optique d'un système dans son ensemble, le tenseur dyadique $\mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ a été dénommé *propagateur généralisé*. Il est relié au propagateur $\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, solution de l'équation (4.47), par la relation suivante

$$\mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega), \quad (4.49)$$

indiquant clairement qu'il ne dépend pas des caractéristiques spatiales (polarisation, angle d'incidence, focalisation, etc.) du mode d'illumination.

4.3 Fonction de Green et théories microscopiques

Les relations démontrées dans les sections précédentes sont générales et s'appliquent, sans modification de leurs structures, aux propriétés optiques d'objets microscopiques (atomes, molécules, agrégats métalliques, etc.). En fait, plusieurs auteurs [3, 134] ont élaboré des théories pour l'optique de champ proche basées sur cette représentation discontinue de la matière, par exemple, en couplant un ensemble fini d'entités polarisables.

Le lien entre *théorie microscopique* et *théorie des milieux continus* apparaît clairement lorsque l'on remplace la susceptibilité $\chi(\mathbf{r}, \omega)$ définie par la relation (4.24), par le développement multipolaire suivant :

$$\chi(\mathbf{r}, \omega) = \sum_i^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \alpha_i^1(\omega) + \sum_i^n \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \alpha_i^2(\omega) + \dots \quad (4.50)$$

Dans cette équation, $\alpha_i^1(\omega)$ et $\alpha_i^2(\omega)$ représentent les polarisabilités dipolaire et quadrupolaire des entités microscopiques [135]. Dans le cas présent, les centres atomiques ou moléculaires constituent un maillage naturel pour la discrétisation de l'équation de Lippmann-Schwinger [3].

Cette écriture peut être rapprochée avec d'autres familles de méthodes de discrétisation en volume. En fait, lorsqu'il est limité à l'ordre dipolaire, le mode de discrétisation décrit par l'équation (4.50) s'apparente à la méthode des dipôles couplés (Dipôle-Dipôle Approximation (DDA) [136] ou Coupled Dipole Approximation (CDA) [137]) introduite notamment en astrophysique pour étudier les propriétés optiques de particules interstellaires. Dans le cas de matériaux massifs présentant de fortes variations d'indices (métaux, certains semiconducteurs, etc.), l'approximation CDA peut engendrer des instabilités numériques importantes (voir par exemple référence [138]).

4.4 Quelques applications en optique du champ proche

De nombreuses observables physiques de l'optique de champ proche peuvent être extraites à partir du formalisme de Green (densité d'états, champs proches et lointains, spectres locaux au voisinage de nanostructures, etc.) Dans cette section, nous avons sélectionné quelques applications de la méthode de Green

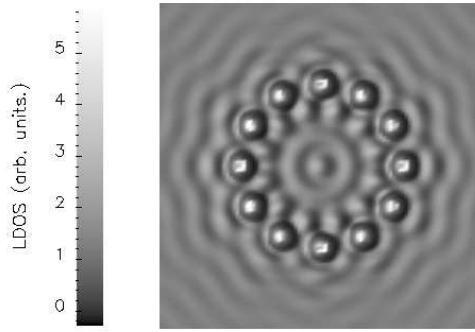


FIG. 4.3: *Densité locale d'états photoniques au voisinage d'une structure diélectrique supportée. Le motif en forme d'anneau est constituée de 12 plots diélectriques de même indice que le substrat. La densité d'états est calculée à la longueur d'onde $\lambda = 633$ nm dans un plan situé à 100 nm de la surface de l'échantillon.*

en géométrie tridimensionnelle. De nombreuses applications de la méthode peuvent être aussi trouvées dans la littérature existante [3, 6, 58, 85, 119, 121, 122, 126–128, 133, 138–142, 142–155]

4.4.1 Densité d'états au voisinage d'un échantillon

La densité d'états locale, $\rho(\mathbf{R}, E)$, est fondamentale en microscopie STM puisqu'elle est à l'origine de la formation des images. Elle nécessite le calcul complet de la fonction de Green du système objet–échantillon $\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$, soit

$$\rho(\mathbf{R}, E) = -\frac{1}{\pi} \Im \mathcal{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}, E). \quad (4.51)$$

Lorsque le champ proche est de nature électronique (surfaces métalliques), cette fonction scalaire vérifie l'équation de Dyson suivante

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) + \frac{2m}{\hbar^2} \int \mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', E) V(\mathbf{r}'') \mathcal{G}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', E) d\mathbf{r}''. \quad (4.52)$$

Dans cette équation intégrale, $\mathcal{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ représente la fonction de Green électronique de l'échantillon isolé, m la masse de l'électron et $V(\mathbf{r}'')$ le potentiel électronique engendré par le nano-système supporté. Cette équation peut être résolue de façon exacte par une technique de discrétisation dans l'espace direct.

Dans le cas où l'on s'intéresse à la densité d'états locale du champ électromagnétique (photons), le formalisme est le même. Il suffit seulement de remplacer les fonctions de Green scalaire par des fonctions de Green dyadiques. La densité d'états locale de photons s'écrit dans ce cas en fonction de la partie imaginaire de la *trace* de la susceptibilité du champ $\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, soit

$$\rho(\mathbf{R}, \omega) = \frac{\epsilon_0}{\pi k^2} \Im \text{Trace}(\mathcal{S}(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \omega)) \quad (4.53)$$

Cette expression est fondamentale dans tous les calculs de transfert d'énergie lumineuse entre nanostructures supportées. En particulier, $\rho(\mathbf{R}, \omega)$ contrôle la variation des durées de vie des systèmes (molécules, boîtes quantiques, etc.) [156–159]. Elle joue également un rôle important dans la formation des images obtenues par certaines configurations de microscopes optiques en champ proche [160] ainsi que dans la

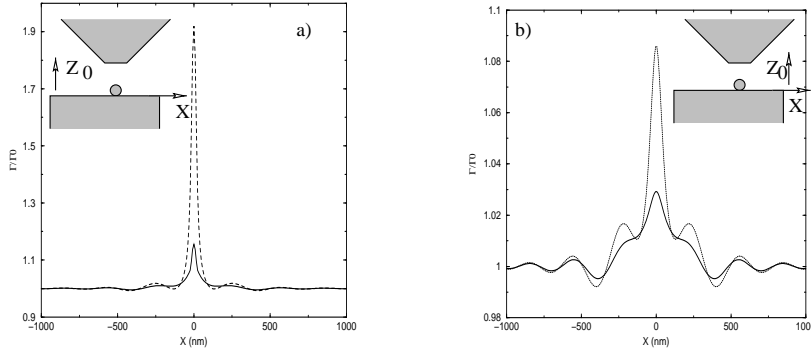


FIG. 4.4: Étude de la variation de la durée de vie d'une molécule unique en fonction de la position latérale de la pointe : (a) $Z_0 = 10$ nm; (b) $Z_0 = 50$ nm (les courbes pointillées correspondent aux effets obtenus avec des pointes métallisées).

théorie des images de molécules individuelles. On peut remarquer la forte analogie entre l'image de la figure (4.3) et l'image STM du « Quantum Corral » que Donald Eigler publia en 1993 dans la revue Science³.

4.4.2 Durée de vie d'un état de fluorescence

Supposons maintenant que nous ayons à traiter un problème dans lequel une molécule interagit avec un environnement diélectrique complexe. Un exemple typique, en optique de champ proche, est l'étude de la variation du spectre d'émission d'une molécule fluorescente adsorbée sur une surface en fonction de la position du détecteur. En zone de champ proche, les modifications importantes de la densité locale d'états photoniques (cf. figure (4.3)) induisent des diminutions du temps de vie de l'état moléculaire concerné. Cet effet bien connu en spectroscopie moléculaire est décrit par la relation suivante [160] :

$$\Gamma(\mathbf{r}_m) = \Gamma_0 + \frac{4\pi^2\omega_2^2 A_0}{3c^2} \rho(\mathbf{r}_m, \omega_2), \quad (4.54)$$

où $\Gamma(\mathbf{r}_m)$ et Γ_0 représentent respectivement les élargissements des niveaux avec et sans environnement. La constante A_0 est reliée au moment dipolaire de transition μ_{ab} par la relation $A_0 = 2\mu_{ab}^2/\hbar$ et \mathbf{r}_m représente la position de la molécule. La densité d'états est donnée par l'équation générale (4.53). On peut observer sur la figure (4.4) que lorsque la molécule est proche de la pointe SNOM, le temps de vie subit une décroissance qui est renforcée lorsque la pointe est recouverte d'un métal (effet de « quenching »).

4.4.3 Cartographie du champ électromagnétique

A l'aide de cet outil théorique il est possible d'entreprendre un travail d'expérimentation numérique en optique de champ proche. Par exemple, dans la configuration PSTM/STOM où l'onde incidente est engendrée par réflexion totale à la surface de l'objet, il ressort de ces études que la polarisation *TM* optimise la relation image objet lorsque l'on désire observer des motifs tridimensionnels plus petits que la longueur d'onde incidente. Nos travaux de simulation, en s'appuyant sur l'implémentation numérique du propagateur généralisé $\mathcal{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ d'un échantillon tridimensionnel, ont démontré que la réduction des défauts et de leurs écartements respectifs à des dimensions inférieures à la longueur d'onde, améliorerait la qualité attendue des images fournies par la configuration PSTM/STOM. Ces effets sont discutés dans les références [161] et [162].

3. Science **262**, 218 (1993), M. F. CROMMIE, C. P. LUTZ AND D. M. EIGLER.

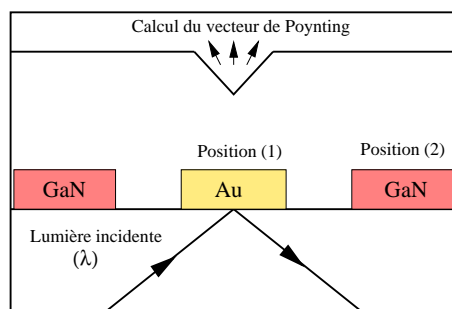


FIG. 4.5: Exemple de dispositif permettant de réaliser la spectroscopie locale d'un échantillon dans le domaine optique. La pointe, symbolisée par un triangle, peut sonder un site choisi au préalable.

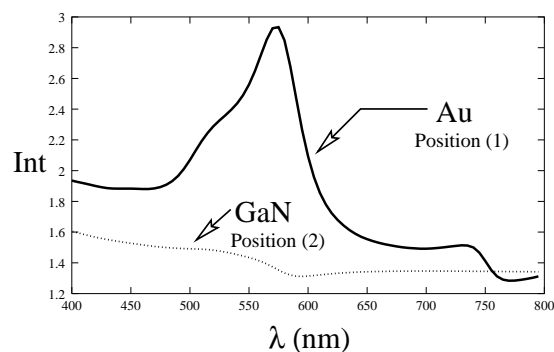


FIG. 4.6: Spectres calculés à l'aplomb des nano-structures d'or et de nitrure de gallium (sites (1) et (2) sur la figure précédente). Pour chaque longueur d'onde λ , le flux du vecteur de Poynting est calculé à la sortie de la pointe. La distance pointe-surface, maintenue constante, est égale à 30 nm. Le résonance observée sur la courbe en trait plein révèle l'excitation d'un plasmon localisé dans la particule d'or. La courbe en traits discontinus donne accès à la signature spectrale de la nano-structure de nitrure de gallium dans la fenêtre optique.

4.4.4 Spectroscopie locale par détection de champ proche

La spectroscopie locale d'une surface par détection de champ proche constitue une suite logique à la microscopie optique en champ proche. Ces dernières années, plusieurs expériences préliminaires de spectroscopie locale, réalisées sur des échantillons de saphir dopés, ont démontré la faisabilité de la méthode (T. L. Ferrell, Oak Ridge National Laboratory, USA). De plus, dans le domaine infrarouge proche, ce type de détection constitue un outil précieux au niveau de l'analyse locale d'espèces moléculaires adsorbées.

De façon générale, nos codes initialement conçus pour le calcul des images SNOM peuvent être aisément adaptés à la simulation numérique de profils spectraux. Les résultats présentés dans la figure (4.6) ont été obtenus au voisinage d'une surface supportant trois nano-structures de forme identique et déposées sur une surface de silice (cf. figure (4.5)). La section des trois objets est $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ et leur hauteur est 20 nm . Le pavé central est de nature métallique (Or), les deux autres sont semiconducteurs (Nitrure de Gallium). L'espacement entre les structures est de 50 nm .

Chapitre 5

Plasmons de surface et optique

Sommaire

5.1	Introduction	89
5.2	Modes propres	90
5.2.1	Interface plane entre un diélectrique de constante diélectrique réelle et un milieu non magnétique	90
5.2.2	Solution localisée au voisinage du plan xOy	91
5.2.3	Métal à constante diélectrique s'annulant pour la pulsation de plasma	92
5.2.4	Relation de dispersion du plasmon de surface	93
5.2.5	Propagation de l'énergie dans le mode plasmon de surface	94
5.2.6	Distances d'atténuation	94
5.3	Excitation optique des plasmons de surface	95
5.3.1	Divergence des coefficients de Fresnel	95
5.3.2	Milieux d'épaisseur finie, couplage par onde évanescente	96
5.3.3	Couplage par un réseau	98
5.3.4	Variation du champ dans l'épaisseur d'une couche mince métallique hors résonance et à la résonance	98
5.4	Résonance plasmon d'une sphère métallique	99
5.5	Quelques expériences de mise en évidence	99

5.1 Introduction

Dans le présent chapitre, nous présenterons les idées de base (pour plus de détails se reporter à l'article de H. Raether [163]) en commençant par quelques définitions.

Dans un métal, on désigne par *plasma* le gaz d'électrons libres du modèle de Drude. Ce gaz est susceptible d'oscillations longitudinales de densité de charge, un champ électromagnétique étant associé à ce mouvement de pulsation propre ω_p , pulsation de plasma. Le quantum de cette oscillation de volume est le *plasmon de volume*. À la pulsation ω_p , la constante diélectrique du milieu $\epsilon(\omega)$ s'annule.

Le *plasmon de surface* est, lui, localisé au voisinage de l'interface avec un diélectrique. Il est associé à une onde dont le champ électromagnétique possède à la fois des composantes longitudinale et transverse par rapport à la direction de propagation. Les plasmons de surface des conducteurs, obtenus pour des pulsations pour lesquelles $\epsilon(\omega) \leq -1$, peuvent être excités par des électrons ou des ondes électromagnétiques. L'analogue pour un diélectrique est le polariton de surface.

Les plasmons ayant une étendue faible perpendiculairement à l'interface, les techniques de champ proche, électronique ou optique, sont particulièrement précieuses pour les sonder.

On va s'intéresser ici plus en détail au cas de l'interface plane entre un diélectrique et un conducteur, métal noble, dont le plasmon sera le mode propre (§ 5.2). Puis, on verra comment on peut dans cette configuration exciter les plasmons par une onde électromagnétique (§ 5.3). On introduira ensuite la résonance plasmon dans le cas d'un objet localisé (§ 5.4). Enfin on donnera le principe de quelques expériences ayant permis d'observer les propriétés des plasmons (§ 5.5).

5.2 Modes propres électromagnétiques localisés au voisinage d'une interface plane

5.2.1 Interface plane entre un diélectrique de constante diélectrique réelle et un milieu non magnétique

Considérons donc une interface plane entre un diélectrique de constante diélectrique relative ϵ_1 réelle et un milieu non magnétique de constante diélectrique relative $\epsilon(\omega)$ complexe (voir fig. 5.1). En l'absence

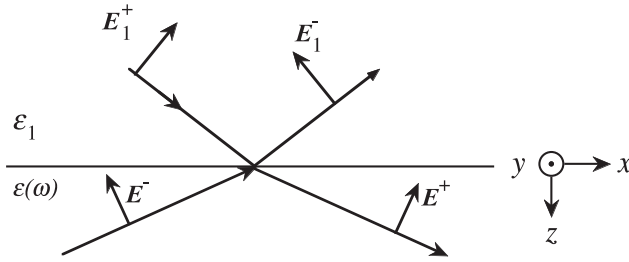


FIG. 5.1: Champ électromagnétique à l'interface entre un diélectrique de constante diélectrique ϵ_1 et un métal de constante diélectrique $\epsilon(\omega)$.

de toute excitation, on cherche une solution des équations de Maxwell de type onde plane, se propageant dans le plan xOy de l'interface, et décroissant exponentiellement de part et d'autre de ce plan. Cette onde prendra la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\omega t) = \mathbf{E}_n(z) \exp i k_x x \exp(-i\omega t) . \quad (5.1)$$

On a choisi l'axe Ox dans le plan d'incidence, et k_x est le même dans les deux milieux d'après la loi de Descartes.

Dans un milieu linéaire, homogène et isotrope de constante diélectrique ϵ_n ($\epsilon_n = \epsilon_1$ ou $\epsilon_n = \epsilon(\omega)$) l'équation vectorielle satisfaite par un champ électromagnétique quelconque s'écrit :

$$\Delta \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_n \mathbf{E} = 0 . \quad (5.2)$$

On pose $\omega/c = k_0$, vecteur d'onde dans le vide à la pulsation ω , c étant la vitesse de la lumière. Pour la forme (5.1) du champ,

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} = \left(-k_x^2 \mathbf{E}_n + \frac{\partial^2 \mathbf{E}_n}{\partial z^2} \right) \exp i(k_x x - \omega t) , \quad (5.3)$$

de sorte que (5.2) devient :

$$(\epsilon_n k_0^2 - k_x^2) \mathbf{E}_n + \frac{d^2 \mathbf{E}_n}{dz^2} = 0 . \quad (5.4)$$

Par ailleurs, en l'absence de charges libres, on a $\text{div} \mathbf{D} = 0$. Ceci entraîne, pour $\epsilon_n \neq 0$, c'est-à-dire pour un mode qui n'est pas longitudinal, la condition qui lie les deux composantes du plan d'incidence (à savoir x dans le plan de l'interface et z normale à l'interface) de l'onde cherchée :

$$i k_x E_{nx} + \frac{dE_{nz}}{dz} = 0 . \quad (5.5)$$

Par dérivation de (5.5) par rapport à z et utilisation de (5.4) on obtient :

$$ik_x \frac{dE_{nx}}{dz} + \frac{d^2 E_{nz}}{dz^2} = 0 , \quad (5.6)$$

soit

$$ik_x \frac{dE_{nx}}{dz} + (k_x^2 - \epsilon_n k_0^2) E_{nz} = 0 . \quad (5.7)$$

La composante du champ selon y , normale au plan d'incidence (polarisation s) n'intervient pas dans (5.5) ; elle est indépendante des composantes x et z et pourra donc être traitée séparément.

5.2.2 Solution localisée au voisinage du plan xOy

On cherche ici, en l'absence de toute excitation extérieure, une solution localisée au voisinage du plan xOy de l'interface, donc de la forme

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_n^+ \exp(-\kappa_n z) + \mathbf{E}_n^- \exp(\kappa_n z) . \quad (5.8)$$

L'équation (5.4) entraîne pour chaque composante la même relation de dispersion :

$$\epsilon_n k_0^2 - k_x^2 + \kappa_n^2 = 0 \quad (5.9)$$

Comme le champ électromagnétique s'annule à l'infini, les solutions acceptables sont :

- dans le milieu 1, où $z < 0$:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_1^- \exp \kappa_1 z \exp i k_x x, \quad \text{avec} \quad \kappa_1^2 = k_x^2 - \epsilon_1 k_0^2 \quad \text{et} \quad \kappa_1 = i k_1 , \quad (5.10)$$

- dans le métal où $z > 0$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^+ \exp -\kappa z \exp i k_x x, \quad \text{avec} \quad \kappa^2 = k_x^2 - \epsilon(\omega) k_0^2 \quad \text{et} \quad \kappa = i k , \quad (5.11)$$

κ et κ_1 sont éventuellement complexes, leurs parties réelles sont positives.

Les vecteurs \mathbf{E}_1 et \mathbf{E}^+ sont liés par les conditions de continuité en $z = 0$ des composantes tangentielles de \mathbf{E} , normales de \mathbf{D} , tangentielles de \mathbf{H} . Les composantes tangentielles de \mathbf{E} sont portées par x et y :

$$\begin{cases} E_{1x}^- = E_x^+ \\ E_{1y}^- = E_y^+ \end{cases} . \quad (5.12)$$

Les composantes normales de \mathbf{D} sont liées aux composantes du champ électromagnétique sur Oz :

$$D_z = \epsilon_1 E_{1z}^- = \epsilon E_z^+ . \quad (5.13)$$

La composante tangentielle de \mathbf{H} , qui est continue, est liée à \mathbf{E} , puisque le milieu n'est pas magnétique, par l'intermédiaire de :

$$\text{rot} \mathbf{E} = - \frac{\partial(\mu_0 \mathbf{H})}{\partial t} = i \omega \mu_0 \mathbf{H} \quad (5.14)$$

soit, pour les composantes H_x et H_y :

$$\begin{cases} \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = i \omega \mu_0 H_x \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = i \omega \mu_0 H_y \end{cases} . \quad (5.15)$$

Compte tenu des formes (5.10) et (5.11) du champ dans chaque milieu, les équations (5.15) sont équivalentes à :

$$\begin{cases} \kappa_1 E_{1y}^- = -\kappa E_y^+ \\ \kappa_1 E_{1x}^- - ik_x E_{1z}^- = -\kappa E_x^+ - ik_x E_z^+ \end{cases} \quad (5.16)$$

Les relations (5.12) et (5.15) concernant les composantes y ne sont compatibles que si $\kappa_1 = -\kappa$, ce qui est contraire aux hypothèses posées (κ et κ_1 positifs).

Les relations (5.12) et (5.13) sur les composantes x et z doivent être combinées avec (5.16), expressions de la relation (5.7), déduite de l'expression de $\text{div} \mathbf{D} = 0$, dans les deux milieux, soit :

$$\begin{cases} ik_x E_{1x}^- + \kappa_1 E_{1z}^- = 0 \\ ik_x E_x^+ - \kappa E_z^+ = 0 \end{cases} \quad (5.17)$$

La compatibilité des équations relatives aux composantes x et z exige que

$$\frac{\varepsilon_1}{\kappa_1} + \frac{\varepsilon(\omega)}{\kappa} = 0 \quad (5.18)$$

alors que κ_1 et ε_1 (resp. κ et $\varepsilon(\omega)$) sont liés par les relations (5.10) et (5.11). Le mode correspondant sera *polarisé dans le plan d'incidence* (composantes x et z du champ, alors que la propagation est selon Ox).

5.2.3 Métal à constante diélectrique s'annulant pour la pulsation de plasma

On va s'intéresser maintenant au cas d'un métal, dont la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ s'annule pour la pulsation de plasma ω_p du volume du conducteur. Dans le modèle de Drude, aux fréquences optiques, $\varepsilon(\omega)$ s'écrit :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\varepsilon_0\omega} = 1 + \frac{ine^2\tau}{m\varepsilon_0\omega(1-i\omega\tau)} \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (5.19)$$

en supposant que $\omega\tau \gg 1$ (fig. 5.2). On a introduit la conductivité électrique $\sigma(\omega)$, la concentration en porteurs n , la masse m de l'électron et sa charge e et enfin le temps de collision τ . Si $\omega < \omega_p$, $\varepsilon(\omega)$ est négatif, k est imaginaire pur et κ réel. Alors la relation (5.18) d'existence d'un mode propre localisé

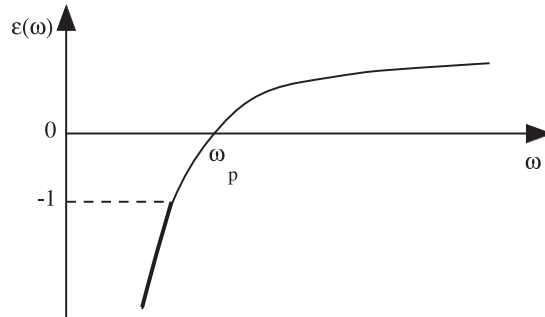


FIG. 5.2: Constante diélectrique du métal au voisinage de la pulsation de plasma.

au voisinage de l'interface avec de l'air, où $\varepsilon = 1$ peut être satisfaite, avec κ et κ_1 correspondant à des *atténuations* et non des *propagations*. Cette relation s'écrit encore

$$\varepsilon(\omega) = -\varepsilon_1 \frac{\kappa}{\kappa_1} \quad (5.20)$$

Comme $\kappa = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon(\omega)k_0^2}$ et $\kappa_1 = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_1 k_0^2}$, avec $\varepsilon(\omega)$ négatif, κ est supérieur à κ_1 et $\varepsilon(\omega)$ est inférieur à -1 .

5.2.4 Relation de dispersion du plasmon de surface

Il s'agit de transformer la relation (5.20) entre $\varepsilon(\omega)$ et κ en une relation entre k_x et ω , qui sera la *relation de dispersion* du mode : en élevant la relation (5.20) au carré, il vient

$$\left(\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_1}\right)^2 = \left(\frac{\kappa}{\kappa_1}\right)^2 = \frac{k_x^2 - \varepsilon_1 k_0^2}{k_x^2 - \varepsilon k_0^2}, \quad (5.21)$$

d'où l'on déduit

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon(\omega)}}. \quad (5.22)$$

Rappelons que $k_0 = \omega/c$ et que, dans le modèle de Drude, $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$. La relation de dispersion $\omega(k_x)$, correspondant à l'équation (5.22), est représentée sur la figure 5.3. Pour $\varepsilon(\omega) = -\varepsilon_1 = -1$, k_x

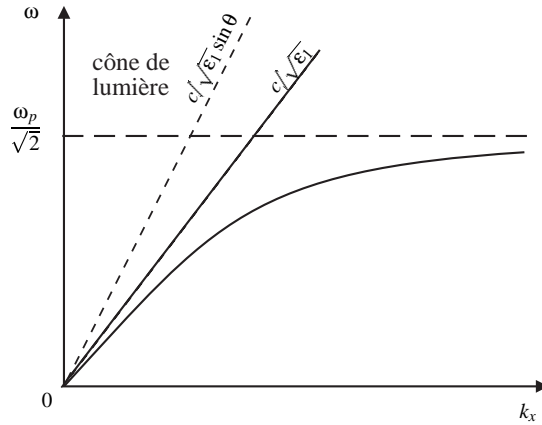


FIG. 5.3: Relation de dispersion du mode plasmon de surface.

est infini. Ceci se produit à $\omega = \omega_p \sqrt{\frac{1}{1 + \varepsilon_1}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$ si le diélectrique est de l'air. On trouverait cette même condition si l'on faisait tendre la vitesse de la lumière vers l'infini, ce qui correspond au régime électrostatique.

À toute valeur de ε inférieure à $-\varepsilon_1$ correspond une valeur de ω inférieure à $\omega_p/\sqrt{2}$, et une valeur de k_x . Lorsque ε tend vers moins l'infini, ω tend vers 0 (en fait il est simplement petit devant ω_p) ; alors $k_x \cong k_0 \sqrt{\varepsilon_1}$ et la pente de la tangente à l'origine de la courbe de dispersion $\omega(k_x)$ est $c/\sqrt{\varepsilon_1}$, vitesse de la lumière dans le diélectrique. La courbe est toute entière sous cette tangente.

Dans le milieu 1, le vecteur d'onde d'une onde *propagative*, formant un angle θ avec la normale à l'interface, a une composante normale réelle. Cette onde est représentée sur la figure 5.3 par une droite de pente $c/\sqrt{\varepsilon_1 \sin^2 \theta}$, appartenant au « cône de lumière », compris entre la tangente à la courbe de dispersion et l'axe des ordonnées. Elle ne coupe donc pas la courbe de dispersion.

On verra néanmoins comment la partie à faible k_x de la courbe de dispersion peut être excitée optiquement (§ 5.3) (alors qu'il est possible d'exciter la partie à grand k_x grâce à des faisceaux d'électrons

qui traversent le métal en cédant une partie de leur énergie et de leur impulsion au mode plasmon de surface).

5.2.5 Propagation de l'énergie dans le mode plasmon de surface

La configuration des champs électrique et magnétique de l'onde est celle de la figure 5.4. Comme E_x^+

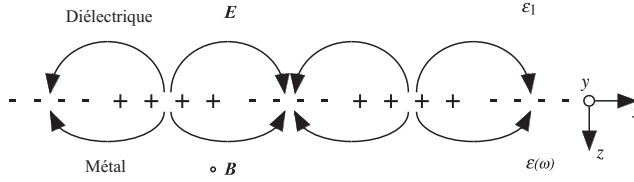


FIG. 5.4: Configuration des champs électrique et magnétique du mode plasmon de surface.

et E_z^+ sont liés par les relations (5.17), ces deux composantes sont en quadrature l'une par rapport à l'autre ; B_y est en quadrature par rapport à E_x car

$$i\omega B_y = -ik_x E_z + \frac{\partial E_x}{\partial z} = -\left(\kappa + \frac{k_x^2}{\kappa}\right) E_x \quad (5.23)$$

Le vecteur de Poynting s'écrit, en notation complexe,

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \mathbf{E} \times \frac{\mathbf{B}^*}{\mu_0}. \quad (5.24)$$

Il est le long de la direction de propagation, Ox , est en phase avec E_z et s'atténue dans le métal comme $\exp(-2\kappa|z|)$.

5.2.6 Distances d'atténuation

La longueur d'onde du plasmon de surface est liée à k_x par :

$$\lambda_x = \frac{2\pi}{k_x} = \frac{2\pi}{k_0} \sqrt{\frac{\epsilon_1 + \epsilon(\omega)}{\epsilon_1 \epsilon(\omega)}}. \quad (5.25)$$

Remarquons que l'équation (5.21), qui a fourni la relation de dispersion (5.22), n'a pas supposé k_x réel. Effectivement si $\epsilon(\omega) = \epsilon' + i\epsilon''$ est complexe, l'équation (5.22) fournira une composante du vecteur d'onde parallèle à l'interface, $k_x = k'_x + ik''_x$, complexe. Dans le cas d'un métal noble, pour lequel $|\epsilon''| \ll |\epsilon'|$, nous déduisons

$$k'_x = k_0 \left(\frac{\epsilon'(\omega)\epsilon_1}{\epsilon'(\omega) + \epsilon_1} \right)^{1/2}, \quad (5.26)$$

$$k''_x = k_0 \left(\frac{\epsilon'(\omega)\epsilon_1}{\epsilon'(\omega) + \epsilon_1} \right)^{3/2} \frac{\epsilon''(\omega)}{2(\epsilon'(\omega))^2}. \quad (5.27)$$

Pour l'argent, un ordre de grandeur du « libre parcours moyen » dans le plan de l'interface $(2k''_x)^{-1}$ des plasmons de surface est de $22 \mu\text{m}$ à une longueur d'onde visible $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$ (alors $\epsilon(\omega) = -9,7 + 3,6i$) [163], et $500 \mu\text{m}$ dans l'infrarouge à $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$.

On peut aussi considérer qu'à k_x réel fixé (cas d'une onde se propageant selon le plan de l'interface), pour $\epsilon(\omega)$ complexe, on déduit de l'équation (5.26) à la fois une pulsation ω mais aussi une durée de vie de la résonance du mode plasmon de surface.

La distance d'atténuation perpendiculairement à l'interface ou « épaisseur de peau » des plasmons dans le métal, telle que l'amplitude de l'onde est multipliée par $1/e$, est donnée par :

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon'(\omega) + \epsilon_1}{\epsilon'(\omega)^2} \right)^{1/2}, \quad (5.28)$$

alors que dans l'air elle vaut :

$$\frac{1}{\kappa_1} = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon'(\omega) + \epsilon_1}{\epsilon_1^2} \right). \quad (5.29)$$

Pour l'argent à $\lambda = 0,6 \mu m$, où $\epsilon(\omega) = -16 + 0,6i$, ces distances sont de $24 nm$ dans le métal et de $390 nm$ dans l'air ; pour l'or, à la même longueur d'onde, ($\epsilon(\omega) = -9,6 + 1,5i$) les distances sont de $31 nm$ dans le métal et $280 nm$ dans l'air. Ces épaisseurs de pénétration sont donc plus petites, de plusieurs ordres de grandeur, que les distances de propagation dans le plan de l'interface.

5.3 Excitation optique des plasmons de surface

Nous avons mis en évidence un mode propre de l'interface métal/air. Nous n'examinerons ici que le cas de son excitation par une onde électromagnétique de pulsation ω et de vecteur d'onde k . Si ω et k correspondent au mode propre de l'interface (c'est-à-dire si les courbes représentant la relation de dispersion de l'onde et celle du mode plasmon se coupent), nous obtiendrons une résonance, qui pourra être observée en réflexion ou en transmission.

5.3.1 Divergence des coefficients de Fresnel

On a appris dans les cours d'électromagnétisme que pour une polarisation s (champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence) les coefficients de Fresnel en amplitude (fig. 5.1) ont pour expressions

$$r_s = \frac{E_1^-}{E_1^+} = \frac{k_1 - k}{k_1 + k}, \quad (5.30)$$

$$t_s = \frac{E^+}{E_1^+} = \frac{2k_1}{k_1 + k}. \quad (5.31)$$

Ce sont ici les composantes k et k_1 des vecteurs d'onde sur la normale Oz à l'interface qui interviennent. On a repris les notations introduites au § 5.2.

Pour une polarisation p (champ électrique dans le plan d'incidence) ces coefficients ont pour expressions

$$r_p = \frac{E_1^-}{E_1^+} = \frac{\frac{\epsilon_1}{k_1} - \frac{\epsilon}{k}}{\frac{\epsilon_1}{k_1} + \frac{\epsilon}{k}}, \quad (5.32)$$

$$t_p = \frac{E^+}{E_1^+} = \frac{2 \frac{\epsilon_1}{k_1}}{\frac{\epsilon_1}{k_1} + \frac{\epsilon}{k}}. \quad (5.33)$$

Pour la polarisation s les expressions (5.30) et (5.31) ne divergent pour aucune fréquence. En revanche, pour la polarisation p , la condition qui annule les dénominateurs de (5.32) et (5.33), $(\epsilon_1/k_1 + \epsilon/k) = 0$, soit aussi $(\epsilon_1/\kappa_1 + \epsilon/\kappa) = 0$, est précisément celle qui définit le mode propre du plasmon de surface (éq. 5.20). On a vu qu'elle nécessite que les composantes normales k_1 et k des vecteurs d'onde soient imaginaires, c'est-à-dire que l'on soit capable d'exciter ce système à l'aide d'ondes évanescentes. Les configurations expérimentales particulières requises vont être décrites ci-dessous.

Remarquons toutefois que, pour $\epsilon(\omega)$ complexe, soit $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$, les coefficients de Fresnel ne divergent pas mais passent par une résonance quand la partie réelle du dénominateur est nulle, soit $(\epsilon_1/\kappa_1 + \epsilon'(\omega)/k) = 0$. Alors r_p et t_p sont de l'ordre de $4i\epsilon'/\epsilon''$. L'effet d'exaltation à la résonance plasmon est plus important dans les métaux nobles pour lesquels, aux fréquences infrarouges ou visibles, $|\epsilon'/\epsilon''| \gg 1$.

5.3.2 Milieux d'épaisseur finie, couplage par onde évanescente

Si une onde électromagnétique incidente interagit avec le mode plasmon, la droite qui représente sa relation de dispersion dans le milieu de constante diélectrique ϵ_1 coupe la courbe de dispersion des plasmons de surface (formule 5.22 et fig. 5.3).

Or une onde propagative dans l'air, de constante diélectrique égale à 1, a pour relation de dispersion :

$$\omega = c\sqrt{k_x^2 + k_z^2}. \quad (5.34)$$

À ω fixé, k_x est plus grand sur la courbe de dispersion du plasmon que pour une onde propagative, puisque la tangente à l'origine de la courbe du plasmon a ici pour pente c (fig. 5.5). Pour qu'une onde soit représentée par une droite coupant cette courbe, il faudrait que k_z soit imaginaire, ce qui signifie que l'onde sera évanescente.

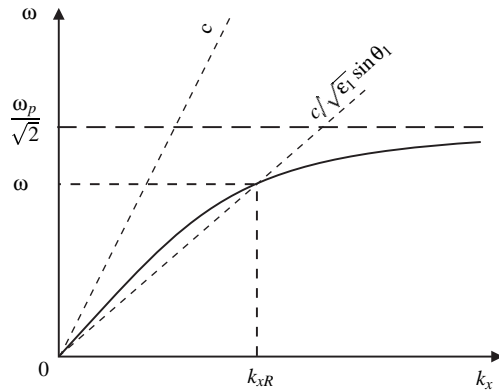


FIG. 5.5: Couplage du plasmon par une onde évanescente dans l'air, excité en condition de réflexion totale à l'aide d'un prisme d'indice $\epsilon_1 > 1$.

Ceci ne peut se réaliser avec une simple interface air-métal, mais est possible dans les configurations ATR (Attenuated Total Reflection). Dans ce cas l'autre face du métal est en contact avec un prisme d'indice $\epsilon_1 > 1$, produisant, pour une incidence θ_1 dans le verre, un vecteur d'onde parallèle aux interfaces $k_x = \sqrt{\epsilon_1}k_0 \sin \theta_1$ (fig. 5.6). On veut que $k_x > k_0$, il faut donc que $\sqrt{\epsilon_1} \sin \theta_1 > 1$, c'est-à-dire que θ_1 , angle d'incidence dans le milieu 1 sur l'interface parallèle au plan xOy , excède l'angle limite de la réflexion totale verre-air θ_c tel que $\sqrt{\epsilon_1} \sin \theta_c = 1$. L'onde sera bien évanescente dans l'air. Pour ω fixé, il existera un seul angle θ_R , correspondant à k_{xR} sur la courbe de dispersion du plasmon.

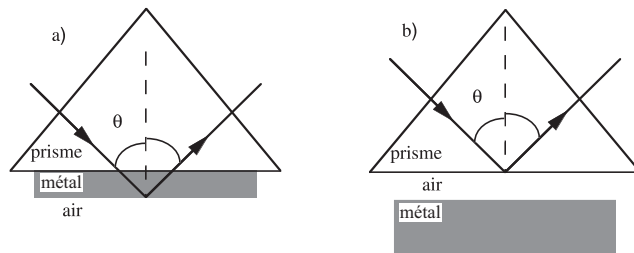


FIG. 5.6: Excitation de plasmons de surface en réflexion totale atténuée : configurations a) de Kretschmann, b) d'Otto.

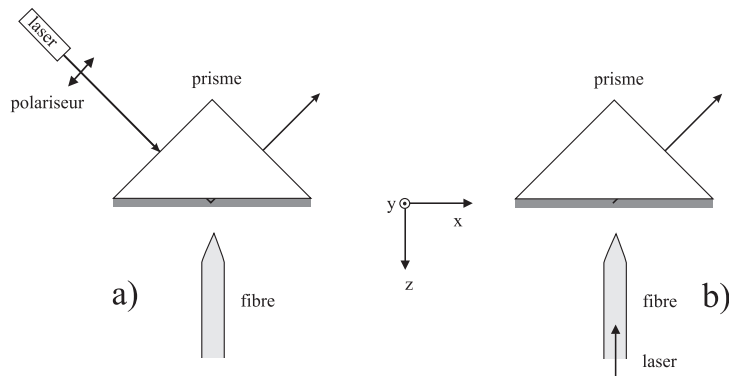


FIG. 5.7: a) Observation, b) excitation des plasmons en champ proche.

Deux configurations sont possibles :

i) on excite une couche de métal à travers le prisme en verre sur lequel il est déposé, l'air étant de l'autre côté du métal (fig. 5.6 a). C'est la configuration de Kretschmann. L'incidence du côté verre se fait donc à un angle plus grand que l'angle limite ; l'angle θ_R correspondant à la résonance est tel que :

$$k_x = \sqrt{\epsilon_1} \sin \theta_R k_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon'(\omega)}{\epsilon_1 + \epsilon'(\omega)}} k_0 ; \quad (5.35)$$

ii) le verre est séparé du métal par une couche d'air d'épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde (fig. 5.6 b), selon la configuration d'Otto.

Lorsqu'on voudra observer les plasmons de surface en bénéficiant des techniques de champ proche, on s'inspirera de ces deux situations (fig. 5.7) : dans la configuration de Kretschmann, on éclaire à travers un prisme en champ lointain, et on recueille le signal dans l'air grâce à une fibre optique amincie. Dans la configuration d'Otto, c'est la pointe qui apporte une excitation en champ proche, alors qu'on observe en champ lointain.

5.3.3 Couplage par un réseau

Pour une valeur de k_x permettant la propagation d'une onde dans le diélectrique 1, il ne peut y avoir de couplage avec les plasmons de surface car k_x est trop petit pour permettre l'interaction avec les plasmons de surface. Une manière d'augmenter k_x est d'utiliser la diffraction par un réseau. Dans l'air et pour un réseau de diffraction de pas a éclairé sous l'angle d'incidence θ , les vecteurs d'onde diffractés valent :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sin \theta_0 \pm p \frac{2\pi}{a}, \quad (5.36)$$

où p est un entier. Plus généralement toute perturbation ou rugosité qui modifie le vecteur d'onde par rapport à la situation d'une interface plane va permettre soit d'exciter le plasmon de surface à partir d'une onde propagative, soit de faire passer du mode plasmon non propagatif au mode diffusé propagatif en entrant dans le « cône de lumière » (fig. 5.8). En particulier on pourra observer les plasmons par diffusion sur des rugosités.

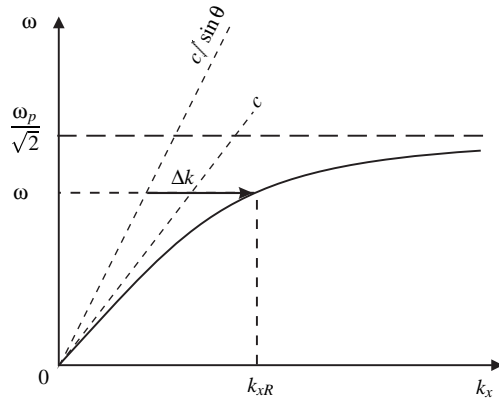


FIG. 5.8: Couplage au mode plasmons de surface par un réseau, introduisant un accroissement du vecteur d'onde $\Delta k = 2p\pi/a$.

5.3.4 Variation du champ dans l'épaisseur d'une couche mince métallique hors résonance et à la résonance

Le système est éclairé par l'intermédiaire du prisme, une partie de l'onde est directement réfléchie à l'interface verre-métal, le reste de l'onde réfléchie provient de contributions ayant traversé le métal et s'étant réfléchies au moins une fois à l'interface métal-air (fig. 5.9). Hors résonance, l'amplitude du champ décroît du verre vers l'air (fig. 5.10). Au contraire, à la résonance, le champ dans le métal est exalté et décroît à partir de l'interface où est localisé le mode plasmon et où le coefficient de réflexion est maximum. Les deux contributions de l'onde émergeant du côté verre sont en opposition de phase, d'où une intensité réfléchie plus faible. Pour une épaisseur particulière, l'atténuation liée à la propagation dans le métal et l'amplification par le plasmon se combinent de telle sorte que les deux contributions se compensent exactement, et l'intensité réfléchie est nulle.

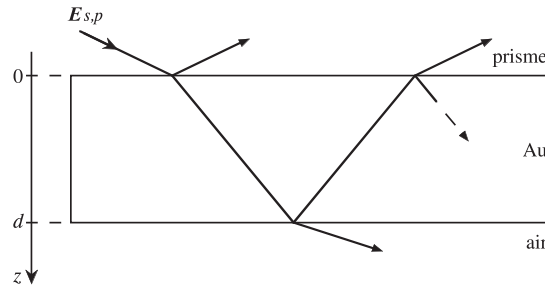


FIG. 5.9: Couche mince d'or éclairée à travers un prisme par une onde évanescente.

5.4 Résonance plasmon d'une sphère métallique plongée dans un diélectrique

On a vu comment exciter optiquement la résonance plasmon à l'interface plane entre un métal et un diélectrique. Il est également possible d'exciter la résonance plasmon dans de petites particules métalliques, placées dans une matrice diélectrique de constante diélectrique ϵ_1 . La condition de résonance s'obtient alors en écrivant que le dipôle volumique induit devient infini ; elle dépend de la forme des particules.

Pour des particules sphériques de rayon très petit devant la longueur d'onde de la lumière, placées dans un champ extérieur \mathbf{E}_0 , le dipôle volumique induit a pour expression, dans le modèle de Lorentz-Lorenz, [163] :

$$\mathbf{P}(\omega) = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_1}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_1} \epsilon_0 \mathbf{E}_0(\omega) . \quad (5.37)$$

En régime de type électrostatique, non propagatif, on obtiendra la résonance lorsque $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_1$.

5.5 Quelques expériences de mise en évidence

Le thème des plasmons de surface, dont nous venons de poser les bases, a fait l'objet d'une abondante littérature. Nous ne citerons ici que quelques articles pionniers ou typiques. Pour ce qui est des expériences, citons les premières observations directes par microscopie tunnel électronique [164], ou microscopie optique en champ proche, du plasmon [24], et de sa propagation [165], son excitation en champ proche [25, 166], l'effet d'augmentation du champ électrique à la résonance plasmon [167], les expériences d'optique de surface avec des plasmons [26], l'observation de la localisation associée au plasmon dans des films aléatoires métal-diélectrique [33], ou même une animation montrant la diffraction des plasmons [168]. L'analyse théorique des plasmons a été effectuée par de nombreux auteurs, par analyse de modes propres [169, 170], fonction de Green [153] et dipôles couplés [171], ou pour ce qui concerne leur excitation et leur détection en champ proche [109].

Nous décrivons maintenant plus en détail cinq expériences à titre d'exemples.

L'expérience la plus simple de *mise en évidence du mode plasmon de surface* consiste à éclairer à travers un prisme la couche mince d'un métal noble, à faire varier l'angle d'incidence θ et à mesurer l'intensité réfléchie. Pour une valeur de θ , de l'ordre de 45° pour de l'argent, supérieure à l'angle limite, et une lumière incidente polarisée p , l'intensité réfléchie passe par un minimum, alors qu'on n'observe aucun effet particulier pour une polarisation s de la lumière [163].

Une des premières observations directes de *l'onde électromagnétique associée aux plasmons de surface* a été réalisée dans la configuration de Kretschmann, en microscopie optique en champ proche (Scanning Near-Field Optical Microscopy). Les plasmons sont excités à la surface de billes métallisées, de diamètre 90 nm , servant d'antennes à plasmons [166]. La lumière diffusée est collectée en champ lointain par une

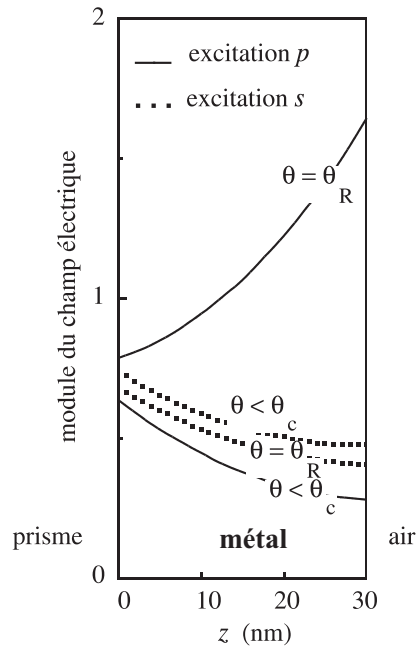


FIG. 5.10: Variation du champ électrique dans l'épaisseur d'une couche d'or de 30 nm d'épaisseur, selon la polarisation de la lumière d'excitation. L'angle θ_c est l'angle limite de la réflexion totale, θ_R correspond à la résonance plasmon.

lentille en verre, celle de polarisation p , à la différence de la contribution s , fait apparaître, pour un angle d'incidence particulier, le pic plasmon. Des images ont été obtenues.

N. Kroo & al. [164] ont utilisé la pointe métallique d'un microscope tunnel électronique pour déterminer la longueur de décroissance ($9,0 \mu\text{m}$) de *plasmons de surface* à l'interface entre le vide et un film d'argent, excité en géométrie de réflexion totale à travers un prisme en quartz par un laser $\text{He} - \text{Ne}$. Le mécanisme de détection serait principalement de nature thermique, la décroissance des plasmons se faisant par excitation d'électrons ou émission de photons, processus qui produisent tous deux un échauffement. Ceci modifie la distance pointe-échantillon, et par là le courant tunnel.

Le pic de propagation de plasmons de surface a été directement observé par microscopie tunnel optique par P. Dawson & al. [165]: les images en champ proche montrent l'étalement dissymétrique du pic (de l'ordre de $20 \mu\text{m}$) dû à l'onde évanescence lorsqu'une couche d'argent est introduite et le plasmon excité.

Les expériences de magnéto-optique sont sensibles à la valeur du champ électromagnétique à l'endroit de la couche magnétique. Dans un sandwich $\text{Au}/\text{Co}/\text{Au}$, ($25 \text{ nm}/1 \text{ nm}/4 \text{ nm}$) on a observé sur le signal magnéto-optique l'effet d'exaltation du champ électrique dans l'épaisseur de la couche métallique au passage à la résonance plasmon à une pulsation d'excitation donnée [167]. Cette exaltation a été mesurée en réflexion en champ lointain, ou en transmission en champ proche. En faisant varier la pulsation de la lumière, du visible à l'infrarouge et en ajustant son angle d'incidence on a pu décrire la courbe de dispersion du plasmon dans l'argent (cf. fig. 5.3).

Chapitre 6

La résolution en champ proche

Sommaire

6.1	Introduction	101
6.2	La résolution en microscopie classique	101
6.2.1	Critères de résolution	102
6.2.2	Réponse impulsionnelle, fonction de transfert	102
6.2.3	Superrésolution « classique »	104
6.3	Le champ proche optique, pourquoi?	105
6.4	Qualité des images	106
6.4.1	Qu'est-ce qu'une image champ proche optique?	106
6.4.2	Résolution sur une portion de ligne	110
6.5	Conclusion	113

6.1 Introduction

La résolution est un sujet sensible pour toutes les microscopies à sonde locale et en particulier en microscopie en champ proche optique. Une approche adaptée de l'étude de la résolution doit être introduite en tenant compte de toutes les spécificités des dispositifs en champ proche. Dans un premier temps, les notions générales de limite de résolution en microscopie classique vont être introduites et on pourra noter qu'elles sont peu adaptées aux microscopies optiques à sonde locale. Ensuite, quelques solutions seront proposées pour définir la résolution de manière objective.

6.2 La résolution en microscopie classique

Des définitions de la résolution peuvent être trouvées dans nombre d'ouvrages « grand public » (dictionnaires, encyclopédies, livres d'enseignement). De nombreuses études précisent les méthodes et la notion de résolution en microscopie classique, le problème ayant été posé et partiellement résolu au XIX^{ème} siècle (Abbe (1873), Rayleigh (1896)). La notion de résolution est toujours attachée à un appareil donné. On parle par abus de langage de résolution dans une image mais en pensant toujours aux limites de l'appareil qui a permis de l'obtenir. On trouve trois grands types de définition :

- le plus petit intervalle entre deux éléments séparés par l'instrument,
- la plus petite taille d'un détail de l'objet observé par un instrument,
- la plus petite période d'un réseau observable avec une visibilité suffisante par l'instrument.

Toutes ces définitions montrent déjà la relativité de la notion de résolution. En effet, à quelle condition considère-t-on que deux objets sont séparés dans une image ? Quand considère-t-on qu'un objet n'est plus visible (on sait que lorsqu'on s'approche de la limite de résolution, l'image est déformée) ? Quelle est la visibilité minimale, tolérable, d'un réseau ? Pour répondre à toutes ces questions, il faut instaurer un **critère**, intrinsèquement subjectif et relatif ou encore arbitraire.

6.2.1 Critères de résolution

Pour un microscope classique, un critère de résolution communément admis est celui de Rayleigh [10], [172, p.85–92]. Le critère de Rayleigh, permet de calculer la distance transversale minimale Δx entre deux points, dont l'objectif donne des images distinctes (limite de séparation) :

$$\Delta x = \frac{0,611\lambda_0}{O_n}, \quad (6.1)$$

où λ_0 est la longueur d'onde de la source utilisée. L'ouverture numérique O_n caractérise le demi-angle maximal α sous lequel l'objet immergé dans un milieu d'indice n peut être observé par l'objectif :

$$O_n = n \sin \alpha. \quad (6.2)$$

Ce critère fait intervenir le calcul de la diffraction par une pupille circulaire : à un point objet correspond une tache de diffraction image formée d'un lobe central et d'anneaux concentriques. Bien évidemment, deux taches lumineuses images de deux points proches se recouvrent en général partiellement. Le critère de Rayleigh stipule que deux points objets sont séparés par l'instrument si le maximum du lobe central image d'un point lumineux correspond au premier minimum de la tache associée au point objet voisin. D'autres critères peuvent être utilisés. Le critère de Rayleigh est assez favorable, ceux de Schuster ou Houston définis au début du XXème siècle, conduisent à des limites de résolution bien différentes. Le critère de Schuster stipule que deux points source sont résolus s'il n'y a aucun recouvrement des lobes centraux. La limite de résolution est alors le double de celle donnée par le critère de Rayleigh (voir fig. 6.1). Dans l'étude

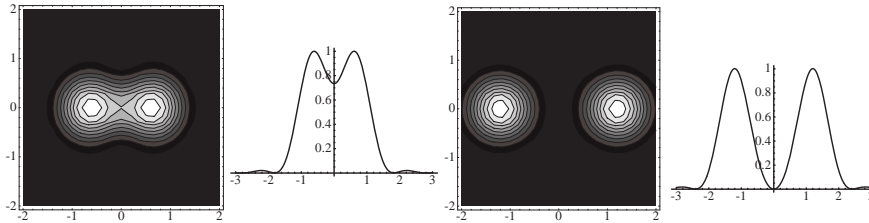


FIG. 6.1: Deux taches images séparées par le critère de Rayleigh (à gauche) et de Shuster (à droite) en incohérent. Les graduations sont en unités normalisées.

précédente, les points objets sont supposés incohérents. La résolution correspondant au critère de Rayleigh cohérent est moins bonne qu'en éclairage incohérent [173]. J. Goodman [174, p. 117] montre que, déjà en microscopie classique, il est impossible de choisir de manière générale entre un éclairage incohérent ou cohérent, pour obtenir une meilleure résolution : le meilleur résultat dépend fortement de la structure fine de l'objet et notamment de sa distribution de phase. Ceci est encore vrai en microscopie à champ proche optique. M. Born et E. Wolf [10, p. 524] indiquent que la résolution obtenue par un microscope muni d'un condenseur bien choisi est un peu améliorée (facteur 0,58 au lieu de 0,61 pour le critère de Rayleigh).

Définir le pouvoir de résolution des appareils, pour en comparer les performances, nécessite donc d'adopter une convention commune : le critère de résolution. Les divers critères de résolution évoqués ne tiennent pas compte du rapport signal sur bruit. Ils ne tiennent compte que de l'ouverture numérique et de la longueur d'onde incidente. Il faut noter que l'image d'un point lumineux est une tache et le fait que l'image ne ressemble pas à l'objet lorsque l'objet est petit (mais de taille supérieure à la limite de résolution) n'est pas étonnant, même en microscopie classique.

6.2.2 Réponse impulsionnelle, fonction de transfert

Born et Wolf [10] nous montrent qu'il convient d'être prudent pour définir la limite de résolution d'un microscope. En effet, deux point objets rapprochés ont entre eux un certain degré de cohérence. Les propriétés de cohérence influent sur la limite de résolution calculée. Nous ne considérerons que les cas

extrêmes de cohérence parfaite et d'incohérence parfaite pour simplifier l'analyse qui suit. Un microscope classique peut être étudié théoriquement à l'aide de l'optique de Fourier (J. Goodman, [174]). L'application au champ proche qui suivra nous oblige à en rappeler rapidement les fondements.

Les fonctions de transfert sont caractéristiques des systèmes linéaires et invariants par translation. Elles ont un champ d'application étendu, et sont notamment connues en électronique et en optique. On comprend aisément ce que signifie « linéaire » : la grandeur de sortie est reliée par une relation linéaire à la grandeur d'entrée. En optique, par exemple dans le cas **cohérent**, la grandeur d'entrée sera un champ électromagnétique \mathbf{E}_o émis par un objet, la grandeur de sortie sera le champ électromagnétique \mathbf{E}_i dans le plan image du système imageur. $\mathbf{p}_o = (x_o, y_o)$ étant un point objet, $\mathbf{p}_i = (x_i, y_i)$ un point image, l'invariance par translation peut être définie par une réponse impulsionnelle du système vérifiant :

$$h(\mathbf{p}_i; \mathbf{p}_o) = h(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_o). \quad (6.3)$$

Ceci implique qu'un point lumineux déplacé dans le plan objet produira un déplacement proportionnel de la tache image associée. De plus, la réponse du système est identique quelle que soit la position du point objet. La réponse impulsionnelle du système permet d'écrire le champ dans le plan image sous la forme¹ :

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{p}_i) = \iint_{-\infty}^{+\infty} PSF(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_o) \mathbf{E}_o(\mathbf{p}_o) d\mathbf{p}_o = \iint_{-\infty}^{+\infty} h(\mathbf{p}_i; \mathbf{p}_o) \mathbf{E}_o(\mathbf{p}_o) d\mathbf{p}_o. \quad (6.4)$$

Cette expression constitue une convolution. Sa transformée de Fourier est donc un produit, dépendant de \mathbf{q} le vecteur constitué des deux variables réciproques de (x, y) . Ces variables sont les fréquences spatiales suivant x et y et elles correspondent aussi, en optique, aux coordonnées des vecteurs d'ondes (u, v) diffractés dans le plan de la pupille. En prenant la transformée de Fourier de l'équation (6.4), on obtient :

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{q}) = MTF(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{E}_o(\mathbf{q}). \quad (6.5)$$

$MTF(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle, c'est la fonction de transfert du système :

$$MTF(\mathbf{q}) = \iint_{-\infty}^{+\infty} PSF(\mathbf{p}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}) d\mathbf{p}. \quad (6.6)$$

L'avantage de ce formalisme réside dans la définition d'une fonction d'appareil, indépendamment de l'objet observé. Il permet de définir la caractéristique d'un appareil sans tenir compte du bruit, ni des caractéristiques de la source, ni de celles du détecteur. La résolution qu'il permet de définir est théorique ou « mathématique ». En 1961, V. Ronchi [175] posait le problème de la résolution « réelle » différente de la résolution « mathématique ». Cette distinction est encore plus cruciale en microscopie à champ proche optique où le rapport signal sur bruit est en général très faible.

Comme tout système imageur, un microscope est limité par la diffraction. Les effets de la diffraction par les pupilles d'entrée gouvernent le calcul de la fonction h [176]. Pour simplifier les calculs, des approximations sont nécessaires. L'hypothèse est celle de Kirchhoff et les approximations sont celles de Fresnel et de Fraunhofer.

L'hypothèse de Kirchhoff [10, 8.3.2 p. 379] consiste à considérer que l'onde lumineuse est peu modifiée par la pupille, excepté au voisinage immédiat de ses bords. Ainsi le champ au niveau de la pupille est celui qui existerait au même endroit, si elle n'était pas présente².

Concernant les approximations de Fresnel et de Fraunhofer [10], retenons seulement les hypothèses de base de ces approximations :

- la distance de la pupille au plan image est grande devant la taille de la pupille et devant la taille de la zone considérée dans le plan image,
- approximation de Fresnel : l'approximation précédente permet un développement limité au premier ordre et h peut être mise sous la forme de la transformée de Fourier du produit de la distribution du champ $\mathbf{E}_o(\mathbf{p}_o)$ au niveau de la pupille, par une fonction de phase,

1. PSF = Point Spread Function ou réponse impulsionnelle du système.

2. Cette hypothèse est intenable en champ proche, les « pupilles » sont de taille très inférieures à la longueur d'onde, le champ varie très rapidement sur quelques nanomètres. Des effets de confinement de l'énergie lumineuse sont observés sur de telles dimensions.

- approximation de Fraunhofer : si la distance pupille-écran est encore plus grande, cette fonction de phase est quasiment constante et égale à l'unité sur la pupille. La distribution de champ sur l'écran est obtenue par transformée de Fourier de la distribution de champ au niveau de la pupille.

On peut définir à partir de l'approximation de Fresnel, une fonction de transfert du système. Cette fonction de transfert peut tenir compte de la présence d'aberrations. Dans ce dernier cas, la résolution est dégradée. Si l'on tient compte des propriétés de cohérence, plusieurs résultats concernant la fonction de transfert peuvent être obtenus. Comme précédemment, les détails pourront être trouvés dans la référence [174] et une illustration simple des notions de cohérence est faite dans la référence [176]. Les principaux résultats sont résumés ici. Les champs électromagnétiques émis par deux points source voisins peuvent avoir une relation de phase entre eux. On ne distinguera que les deux cas extrêmes de cohérence parfaite et d'incohérence.

- Éclairage cohérent : les réponses impulsionnelles dans le plan image sont statistiquement dépendantes. Les amplitudes des champs sont reliées par une transformation linéaire,
- Éclairage incohérent : les réponses impulsionnelles dans le plan image sont statistiquement indépendantes. Les intensités sont reliées par une transformation linéaire. *La réponse impulsionnelle est proportionnelle au carré du module de la réponse impulsionnelle obtenue avec un éclairage cohérent.*

L'éclairage partiellement cohérent est défini et étudié dans la référence [10]. Si la région de cohérence (où les points lumineux ont une relation de phase donnée entre eux) est de l'ordre de la taille de la réponse impulsionnelle, l'éclairage est considéré comme partiellement cohérent.

En champ proche optique, par nature, les points balayés sont distants de quelques nanomètres. L'éclairage utilisé peut-être de la lumière blanche [177], une émission Raman [178], ou plus souvent un éclairage laser. La zone de cohérence spatiale est souvent plus grande que la zone balayée en champ proche [178], sa taille est de l'ordre de la longueur d'onde compte-tenu du critère de Rayleigh, dans l'hypothèse où la source est assez loin de l'objet³. Diminuer la cohérence peut permettre d'éviter les effets de speckle [179] et surtout les interférences, qui provoquent des raies parasites dans les images [177]. Le problème de la cohérence est donc important en champ proche, dans le sens où elle peut induire un bruit (ou signal non désiré, inutile) supplémentaire dans l'image.

6.2.3 Superrésolution « classique »

J. Goodman [174, p. 122] démontre que pour *certaines objets*, une résolution au-delà des limites classiques de la diffraction peut être atteinte. Pour des objets spatialement limités, il est en principe possible de les résoudre avec une précision infinie. Il donne les raisons mathématiques de cette superrésolution pour un champ objet « cubique ». Cette méthode consiste à suréchantillonner le signal. Le critère de *Shannon-Wittaker* stipule que la résolution spatiale maximale est toujours le double du pas d'échantillonnage de l'objet $\Delta x = 2p$. Multiplier par m le nombre de points décrivant un même objet, multiplie par m le nombre de points de l'image. Le pas d'échantillonnage est divisé par m , donc la résolution limite est divisée par m . La relation d'incertitude stipule que le produit du pas d'échantillonnage par la fréquence spatiale limite est une constante. La fréquence spatiale limite est multipliée par m . Le spectre du signal est obtenu par une transformée de Fourier rapide ($FFT = \text{Fast Fourier Transform}$) du signal. Cette méthode est cependant très sensible au bruit et pourra difficilement être utilisée dans les images champ proche, au faible rapport signal sur bruit.

Pour augmenter la résolution d'un microscope classique, il est possible de placer un écran dont l'absorption varie judicieusement d'une zone à l'autre. Cette méthode s'appelle l'apodisation. Elle permet de réduire la largeur mais aussi l'intensité du pic central de la réponse impulsionnelle. L'intensité dans les lobes de la réponse impulsionnelle est cependant augmentée. Un écran opaque placé sur l'axe du microscope permet ainsi d'augmenter la part des hautes fréquences spatiales de l'objet dans l'image. Cependant, l'image n'est plus conforme à l'objet et comme en champ proche, l'interprétation des images est difficile. Des méthodes utilisant la théorie de l'information, l'entropie, la théorie de la décision ont été développées

3. Ce qui est le cas dans la plupart des dispositifs expérimentaux champ proche, sauf peut-être lorsque la sonde sert aussi de source ou dans l'étude de la fluorescence.

plus récemment pour tenter de répondre au mieux aux questions liées à la résolution. Ces études spécifiques ne seront pas détaillées ici, car elles n'ont pas été utilisées en champ proche même si la Transformée de Karhunen-Loève a été ponctuellement appliquée [180]. L'article [181] présente une méthode numérique pour augmenter la résolution latérale *a posteriori* dans les images. Les images présentées révèlent la séparation de deux objets par méthode numérique (déconvolution) et énoncent qu'un dispositif champ lointain optimisé peut imager des objets de taille latérale $\lambda/5$, voire $\lambda/13$. Les limitations de cette méthode seraient le rapport signal sur bruit et le fait que l'objet est suffisamment petit pour représenter la réponse impulsionnelle du système : objets petits et bien séparés. Bien évidemment cette réponse impulsionnelle est fortement liée à la structure de l'objet et à la zone observée. Plus l'objet est large, moins la méthode fonctionne. En réalité, aucune loi physique de la diffraction n'est violée. La connaissance *a priori* de l'objet et ses particularités permettent d'obtenir dans ce cas particulier, une excellente résolution. Nous cherchons, en champ proche optique, à généraliser à tout objet, une méthode d'observation super-résolue. Donnons maintenant quelques généralités concernant le champ proche afin d'introduire les problèmes spécifiques liés à la résolution de ce type d'appareil.

6.3 Le champ proche optique, pourquoi ?

Une excellente introduction à la microscopie champ proche optique est disponible dans une encyclopédie de renom (Encyclopædia Universalis). On ne résumera ici que les points concernant la résolution.

- la microscopie optique de champ proche permet d'atteindre des résolutions latérales meilleures (quelques nanomètres) que celles des microscopes classiques, par la détection d'ondes évanescentes ;
- l'interprétation des images nécessite la résolution des équations de Maxwell dans une géométrie connue.

Le but des microscopies optiques en champ proche est donc d'obtenir de meilleures résolutions latérales⁴ que les microscopes classiques. Notons tout de même que pour être performantes, ces microscopies doivent permettre d'obtenir une résolution latérale meilleure que les dispositifs confocaux [181, 182], moins difficiles à mettre en œuvre. Pour poser le problème de la résolution en champ proche, il est nécessaire de connaître les principes de base des microscopies en champ proche optique (voir chapitres 1,2,3).

Lorsqu'un objet est éclairé par une onde électromagnétique, deux types de champs sont diffractés. Le premier, le champ homogène se propage à grande distance et a une origine liée aux larges détails de l'objet (basses fréquences spatiales), c'est le champ lointain. Le second, reste confiné au voisinage de l'objet⁵ et a une origine liée aux petits détails de l'objet (hautes fréquences spatiales). Le champ électromagnétique diffracté par un objet contient toujours des ondes évanescentes et des ondes homogènes [183].

Pour simplifier, la distinction ondes évanescentes/ondes homogènes en terme de haute résolution/basse résolution, ou hautes fréquences spatiales/basses fréquences spatiales sera utilisée dans ce chapitre.

En première approximation [6], la décroissance des hautes harmoniques à la distance z de l'objet (de taille latérale Δx , associée à la fréquence spatiale $w \approx i2\pi/\Delta x$), est gouvernée par :

$$\exp(iwz) \approx \exp\left(-\frac{2\pi}{\Delta x}z\right). \quad (6.7)$$

On peut définir alors une résolution typique en fonction de la distance à l'objet z :

$$\boxed{\Delta x \approx 2\pi z}. \quad (6.8)$$

L'idée de l'optique de champ proche, réalisée grâce aux moyens techniques modernes (piézo, amplificateurs, etc.), consiste à détecter les hautes fréquences spatiales du champ. Quel que soit le dispositif, il comprend l'objet et un petit élément diffractif (la pointe) placés à quelques nanomètres l'un de l'autre. L'interaction électromagnétique entre ces deux éléments matériels provoque une possible conversion des

4. Résolution latérale : dans un plan parallèle au plan moyen de l'objet.

5. Le champ proche est constitué d'un mélange d'ondes homogènes et d'ondes évanescentes ; l'amplitude de ces dernières décroît rapidement avec la distance à l'objet.

ondes évanescentes en ondes homogènes et permet donc leur détection. Des informations complémentaires peuvent être trouvées dans les références de base [4–6]. Quelques idées fondamentales doivent être retenues.

- Plus la pointe sera de petite dimension, mieux elle permettra une résolution des fréquences spatiales élevées. Par contre, hors condition de résonance, l’efficacité de diffusion d’une petite sonde serait tellement faible qu’elle serait difficilement détectable dans la lumière ambiante diffusée. La résolution dépend évidemment des caractéristiques de la sonde.
- Plus la sonde est proche de l’objet, plus elle interagira avec des ondes très évanescentes, reliées à des détails fins ou des hautes fréquences spatiales.
- La sonde et l’objet doivent être déplacés l’un relativement à l’autre (balayage : scanning) pour former une image [184]. Le cas d’une étude spectroscopique locale⁶ nécessite aussi un balayage après le relevé d’un spectre pour étudier une zone donnée de l’objet.

Notons que les approximations de Fresnel et de Fraunhofer ne peuvent être utilisées dans le cas du champ proche (la lumière est détectée à faible distance). De même l’hypothèse de Kirchhoff n’est pas valable, les objets et la pointe étant de dimension nanométrique. Dans certains cas, pourtant, il est possible de définir une fonction de transfert, pour un mode d’éclairage et une sonde donnés.

6.4 Qualité des images en champ proche optique et résolution

En microscopie classique, la résolution a été définie à partir de deux points sources objets. Résumons les résultats principaux. Avec des approximations, notamment liées à la distance de l’objet à la pupille d’entrée (approximation de Fresnel), une fonction de transfert linéaire a pu être trouvée. Cette fonction de transfert permet de simplifier la détermination de la résolution limite à l’aide d’un critère. Notons que la fonction de transfert « mathématique » ne dépend pas de l’objet, elle ne dépend que de l’appareil imageur, sans tenir compte du rapport signal/bruit, ce qui est déjà sujet de controverse en microscopie classique. Dans cette section, une discussion sur la nature des images champ proche introduira quelques méthodes de caractérisation qui permettront de discuter l’existence d’une fonction de transfert en microscopie en champ proche optique (voir également au chapitre 2).

6.4.1 Qu’est-ce qu’une image champ proche optique ?

Le problème de la formation des images, prenant en compte le rôle de la pointe et son couplage avec l’objet, a été étudié au chapitre 2. Par souci de simplification, nous ferons l’hypothèse d’une sonde passive, qui détecterait le module carré du champ à son extrémité, égal à celui qui existerait en l’absence de sonde⁷. Cette hypothèse de sonde passive permet de limiter le rôle de la sonde détectrice à une conversion évanescent-homogène. *Dans les cas où la sonde peut être considérée comme passive, il est plus aisé de définir un objet adapté à la mesure de la résolution.* En effet, dans le cas de la sonde détectrice, elle se comporte alors comme un dipôle, excité par les ondes évanescentes diffractées par l’objet et qui rayonne l’information associée à ces hautes fréquences spatiales, qui seraient atténuées à faible distance de l’objet. Plus la distance sonde (passive)-échantillon est faible [4, 6, 173], meilleure est la résolution. En réalité, le problème est plus compliqué puisque le signal détecté est le module carré de la somme de toutes les harmoniques diffractées. En effet le signal détecté est une intensité lumineuse, proportionnelle au module carré du champ électrique. De plus, la présence de la pointe au voisinage de l’objet peut impliquer un confinement supplémentaire de la lumière et donc une meilleure discrimination spatiale. Dans certains cas, on peut pourtant définir une fonction de transfert (voir chapitre 2).

Dans le cadre de l’hypothèse de sonde passive, on considère que les dispositifs SNOM imagent une intensité lumineuse au voisinage de l’objet. L’objet pour ce type de microscopie n’est plus une variation de topographie ou d’indice (les deux étant intimement liés dans les images obtenues [75, 185]) mais

6. On cherche à caractériser la réponse d’une petite partie de l’objet à diverses longueurs d’ondes.

7. Notons que cette hypothèse ne permet pas de décrire les effets de polarisation provenant du couplage avec la pointe.

directement l'intensité qui existerait sans la pointe. De nombreuses études montrent que le critère de séparabilité des objets diffractifs ne peut être considéré comme fiable, la formation des images champ proche faisant intervenir des interférences et des effets de voisinage qui dégradent la résolution des objets matériels [60, 162]. L'observation de réseaux [186, 187] et de structures périodiques semblables aux cristaux photoniques [188] montre que la microscopie à champ proche optique est sensible aux hautes fréquences spatiales de l'objet. Les flancs raides d'objets peuvent générer des confinements de champ, mais ceci n'est pas systématique [189]. Une analyse de ce phénomène [4] montre que ce confinement est plus important lorsqu'une composante du champ incident est perpendiculaire au plan moyen de l'objet. De plus, dans des conditions de résonance plasmon, les images obtenues en champ proche sont en général encore plus complexes [190]. Aussi, les microscopies à champ proche optique s'orientent-elles vers l'observation de champ proche confiné, d'« objets électromagnétiques », plutôt que de chercher à découvrir une topographie inconnue. L'étude [188] montre bien que les structures d'intensité observées sont très éloignées de la topographie et sont fortement dépendantes de la longueur d'onde utilisée et de la structure. *L'exemple de l'observation d'une marche [59] permet d'illustrer le problème. L'intensité lumineuse diffractée par une marche matérielle fait apparaître un pic d'intensité et des oscillations, caractéristiques d'un filtrage passe-bas. Mesurer la pente de l'intensité lumineuse ou la largeur du pic est irréaliste pour caractériser l'appareil, puisque déjà la formation de l'intensité champ proche sans appareil se comporte comme un filtre passe-bas.* La figure 6.2 montre le profil d'intensité pour des signaux PSTM/STOM et SNOM en polarisation TM^8 , pour une marche en verre de hauteur 15 nm . La simulation est effectuée à partir du modèle décrit en [73]. La détection est supposée dipolaire, à 15 nm au-dessus de la marche. Dans une situation

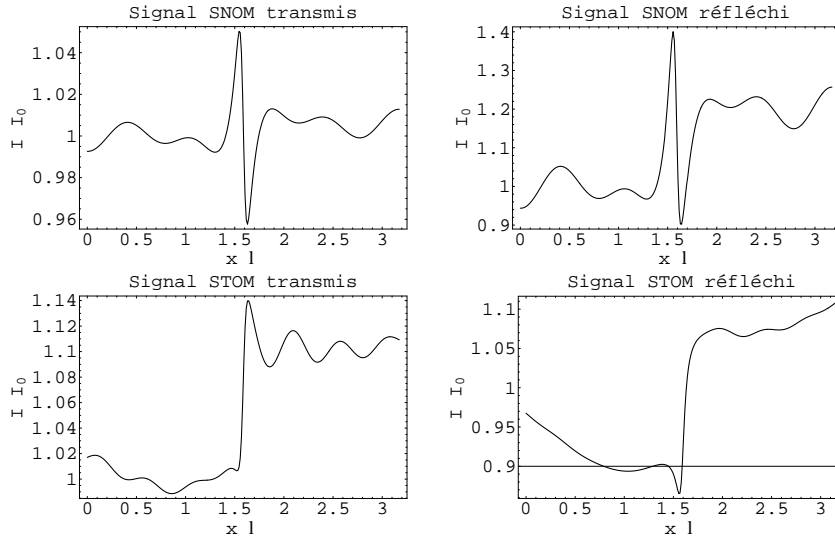


FIG. 6.2: Simulation d'un profil d'intensité SNOM: incidence $\theta = 0^\circ$ (première ligne) et STOM/PSTM: $\theta = 45^\circ$ (deuxième ligne), en transmission (première colonne) et en réflexion (deuxième colonne). L'objet est une marche en verre de hauteur 15 nm . L'intensité est normalisée à l'intensité de Fresnel et l'abscisse est en unités λ ($\lambda = 632,8\text{ nm}$).

similaire, mais avec un pavé de largeur 50 nm comme objet, on obtient toujours le confinement d'intensité au voisinage des bords (qui s'atténue rapidement avec la distance) qui peut être interprété comme un double objet (confinement aux bords et chute d'intensité au milieu). Une inversion de contraste ne perturbe

8. La polarisation TM (ou p) est choisie car elle permet une meilleure ressemblance entre le profil d'intensité et l'objet, en PSTM/STOM.

pas la détermination de la résolution. L'origine des inversions de contrastes est aussi reliée à l'importance (ou à l'absence) de la composante E_z du champ diffracté [162]. On pourra noter de plus, que l'intensité

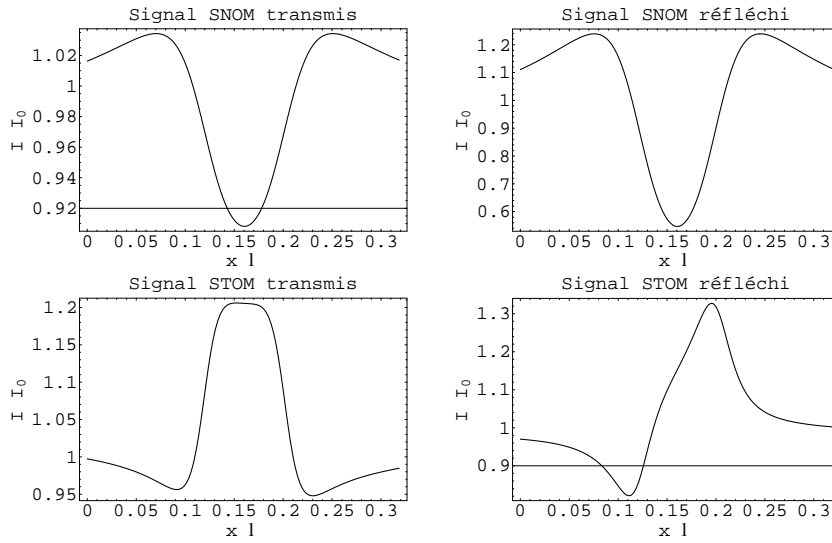


FIG. 6.3: Simulation d'un profil d'intensité SNOM (première ligne) et STOM/PSTM (deuxième ligne), en transmission (première colonne) et en réflexion (deuxième colonne). L'objet est un pavé en verre de largeur 50 nm, de hauteur 15 nm.

calculée est fortement reliée à la composante E_z du champ électromagnétique diffracté. Cette composante perpendiculaire au plan de l'objet, comporte une singularité lorsque l'objet qui le produit comporte un flanc vertical. C'est cette singularité qui explique le confinement de la lumière observé en champ proche.

Des effets purement optiques sont l'objet d'études des microscopies optiques en champ proche (fluorescence, plasmons, confinements de champ, etc.). Les microscopies à sonde locale telles les AFM (Atomic Force Microscope) ou les STM (Scanning Tunneling electronical Microscope) ont la même approche. Les premiers, par exemple, permettant d'étudier des forces atomiques, qui même si elles sont mieux corrélées à la topographie que le champ électromagnétique, présentent parfois des inversions de contraste par rapport à la topographie.

Il apparaît que définir un critère de résolution général est impossible. Parler de résolution est pourtant nécessaire pour caractériser les appareils mais présente d'après ce qui précède des inconvénients majeurs. Dans l'état de nos connaissances il semble plus prudent d'étudier le contenu spectral (la « résolution » ou la qualité) dans chaque image acquise, en tenant compte des spécificités des microscopies à sonde locale (asservissement, mode de balayage, etc.) en se gardant de conclure sur une caractérisation générale de l'appareil. Parfois des résolutions excellentes ont été déterminées par l'observation directe de pentes dans l'image. Les valeurs annoncées sont assez dispersées mais sont parfois inférieures à quelques nanomètres [51, 191, 192] même si la pente mesurée à partir d'une intensité générée par une marche objet peut être rédhibitoire pour caractériser un appareil.

Comme nous l'avons vu précédemment, il est raisonnable de tenter de caractériser le contenu spectral local des images champ proche. On parlera alors de qualité des images ou de discrimination spatiale. Il faut tenir compte de deux grandes caractéristiques des images champ proche :

- L'image est composée de *lignes de balayage*, aussi le traitement doit-il principalement porter sur ces lignes, et la nappe d'intensité mesurée ne peut sans précaution être considérée comme une image

classique, en terme de résolution. Une simple dérive du piézoélectrique qui déplace la sonde peut induire une résolution artéfactuelle égale à deux pixels dans la direction perpendiculaire au balayage. Ce problème est en voie d'être réglé dans tous les dispositifs expérimentaux. On sait aujourd'hui compenser la dérive et l'hystérésis des translateurs piézoélectriques.

- La résolution diffère d'une zone de l'image à l'autre. En effet, lorsque la sonde se déplace dans un plan non parallèle au plan moyen de l'objet, la zone où la pointe est plus proche de l'objet doit être mieux résolue. L'étude de la résolution devra être la plus *locale* possible. De plus, la sonde peut être détériorée au cours d'un balayage. Il peut aussi être utile de changer les conditions d'éclairage au cours d'un balayage, pour mettre en évidence des effets purement liés à la polarisation par exemple. Il peut aussi être utile de distinguer les informations reliées au mode de balayage du signal purement champ proche optique. Extraire le signal champ proche d'un signal champ lointain parasite (bruit), ou d'un signal comportant des artefacts liés au mode de balayage pourrait s'avérer nécessaire dans certains cas [188, 193].

En conséquence, pour caractériser l'information dans les images champ proche, une étude locale peut s'avérer utile. Une simple transformée de Fourier du signal ne permet pas une analyse suffisamment fine du signal champ proche, car elle ne permet pas de localiser les fréquences analysées précisément dans l'image.

Dans la suite, des méthodes plus ou moins locales vont être présentées. Elles seront discutées rapidement, ce sont :

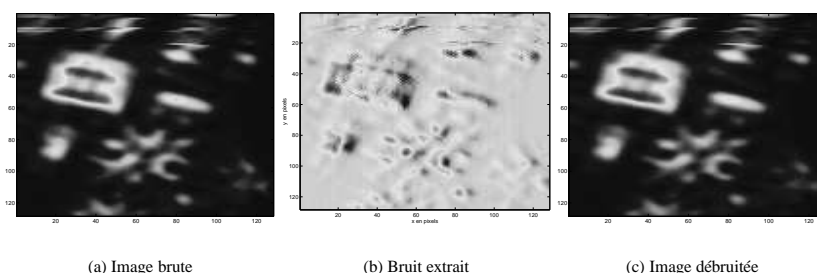
- la transformée de Fourier classique et l'étude du niveau de bruit sur une ligne de balayage,
- les spectrogrammes,
- l'analyse temps-fréquence (optimisée pour localiser l'étude en fréquence et à des zones limitées de la ligne),
- l'analyse par ondelette.

Deux types de méthodes existent. Les méthodes dites « directes » qui travaillent sur le signal par convolution ou les méthodes « réciproques » qui utilisent la transformée de Fourier du signal. Ces deux types de méthodes sont équivalentes puisqu'il y a correspondance biunivoque entre le signal et sa transformée de Fourier. Cependant, le débruitage classique par filtrage dans l'espace direct et la transformée en ondelettes sont proches l'un de l'autre, comme la transformée de Fourier et l'analyse temps-fréquence (et les spectrogrammes) appartiennent à la même famille. Nous allons introduire le débruitage simple, la transformée de Fourier pour illustrer les deux types de méthodes.

6.4.1.1 Étude du bruit, transformée de Fourier

Pour avoir une idée de l'influence du bruit, on peut avec précaution utiliser une méthode élémentaire : on suppose le bruit additif et on applique une fenêtre glissante pour débruiter le signal (S_0). À ce stade, il faut souligner que les fréquences spatiales caractéristiques du signal utile sont élevées ; de plus, le bruit y a une contribution importante. Séparer le signal du bruit est donc très difficile. L'idée consiste ici à *enlever le plus de bruit possible du signal*. C'est pourquoi, on peut penser à utiliser une moyenne glissante (avec une petite fenêtre, si nécessaire de Hanning), qui tend à caractériser la dérivée du signal. On obtient une image traitée (S_T) et le « bruit » ($B = S_0 - S_T$). On ajuste la taille de la fenêtre pour obtenir un minimum de corrélation entre B et S_0 . Le maximum de corrélation montre un minimum pour une fenêtre de 3 pixels. Ce résultat (fig. 6.4.1.1), issu d'une approche grossière, montrerait une résolution limitée à 3 pixels (300 nm) dans ce cas. L'autocorrélation du signal peut donner des informations précieuses. Si le bruit est dominant pour les valeurs extrêmes, on pourrait observer une discontinuité dans l'autocorrélation [194]. Une étude du bruit dans le signal est toujours délicate mais elle permet d'évaluer une limite extrême à la discrimination spatiale atteinte.

Une méthode plus raffinée permet de caractériser la résolution des microscopes en champ proche, par **détection du niveau de bruit** dans les images [195]. Cette méthode utilise le spectre de Fourier des lignes



de balayage. L'évaluation de la qualité des images champ proche utilise un **lissage par splines** pour extraire l'information liée au bruit de celle liée à l'objet. L'image Shear-Force enregistrée simultanément à l'image optique, permet de vérifier que le résultat n'est pas lié à la topographie. Cette méthode, appliquée à un petit nombre de lignes de balayage, permet de déterminer la résolution, en relation avec l'objet observé. *Cette méthode utilise encore un « critère » : lorsque le niveau de bruit noie les hautes fréquences spatiales, un changement de pente intervient dans le spectre avec un minimum local. D'autres méthodes sont indépendantes de tout critère et donnent des résultats objectifs concernant le contenu spectral des images.*

6.4.1.2 Analyse de Fourier

L'analyse de Fourier consiste à calculer la transformée de Fourier rapide F_I du signal champ proche $I(x)$, comportant $2N + 1$ points. Cette transformée fournit N harmoniques de Fourier, dont l'amplitude définit la projection du signal dans une base de fonctions harmoniques ($\exp(i2\pi ux)$). La définition de la fréquence u est très précise, par contre l'étude spectrale n'est pas localisée. Une analyse de Fourier bidimensionnelle mène à un résultat erroné [196], dans la direction perpendiculaire au balayage.

6.4.2 Résolution sur une portion de ligne

Trois méthodes vont être introduites pour pallier les inconvénients des précédentes. La méthode des spectrogrammes et l'analyse temps-fréquence qui sont reliées à l'analyse de Fourier d'une part et l'analyse par ondelettes, qui est apparentée à l'analyse directe du rapport signal sur bruit.

6.4.2.1 Spectrogrammes

Une méthode de type Fourier améliorée permet de déduire la résolution locale à l'aide de **spectrogrammes en amplitude et en phase** de lignes de balayage [195, 197, 198]. Le principe du calcul est l'étude du spectre d'un échantillon de la ligne extrait à l'aide d'une fenêtre glissante.

Un lissage par spline du spectre de Fourier d'une dizaine d'échantillons extraits de la ligne permet la détermination de la résolution en considérant que lorsque le bruit couvre le signal haute fréquence, le lissage produit un « moyennage » dans la zone du spectre considérée. On obtient, toujours sur la même ligne de balayage, pour quelques échantillons répartis régulièrement, la figure 6.4. Parfois, le paramètre de spline ne convient pas à certains échantillons, la résolution obtenue est alors égale à la limite de Shannon. Il est alors nécessaire d'augmenter la valeur de ce paramètre pour obtenir un minimum. La taille de la fenêtre ne doit pas être trop petite pour permettre une analyse spectrale suffisamment fine, mais doit être suffisamment petite pour « localiser » l'étude.

L'inconvénient majeur de ce type de méthode spectrale est lié au fait que si l'on réduit la taille de l'échantillon extrait de la ligne de balayage, on réduit en conséquence l'extension spectrale de l'analyse et on augmente l'incertitude sur la détermination spectrale (c'est encore le principe d'incertitude d'Heisenberg-Gabor en analyse de Fourier). C'est pourquoi, nous nous sommes tournés vers l'analyse temps-fréquence de type Wigner-Ville.

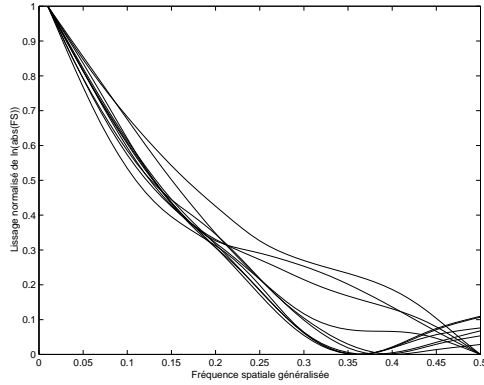


FIG. 6.4: Lissage par spline (coefficient égal à 0,002) du logarithme du spectre des échantillons. On représente le logarithme du spectre de Fourier de manière à mettre en évidence la décroissance quasi-exponentielle de l'amplitude du spectre de Fourier du signal. Le minimum est localisé entre cette décroissance et la prédominance du bruit. Une résolution minimale égale à 0,35 soit environ 3 pixels (160 nm) a été obtenue dans ce cas.

6.4.2.2 Méthode temps-fréquence

Une analyse temps-fréquence plus précise que les spectrogrammes est possible grâce aux distributions de type Wigner-Ville [199]. Ce type d'analyse permet de mieux contrôler la fenêtre spectrale et la fenêtre dans l'espace direct, utilisées pour sonder l'image.

Le signal champ proche peut être analysé comme une fonction de trois variables (X, Y, f_s) où X , Y et f_s sont les pixels en ligne, colonne et la fréquence étudiée. La résolution ou plutôt la présence d'une bande étroite de fréquences données peut être étudiée localement, dans des parties de l'image. Chaque distribution temps-fréquence utilise un noyau (kernel) particulier, qui agit sur les pixels de l'image et les fréquences. De nombreux noyaux ont été développés, adaptés à des applications spécifiques [199]. Tous ces noyaux tentent de minimiser les effets d'interférences (cross term) inhérents aux distributions de type Cohen. Les résultats suivants sont calculés à l'aide de la pseudo-distribution de Wigner-Ville lissée et réassignée (Reassigned Smoothed Pseudo-Wigner-Ville Distribution (RSPWVD)), développée par F. Auger et P. Flandrin [200]. Cette version améliorée de la distribution de Wigner-Ville utilise un filtre dans l'espace direct et un filtre dans l'espace de Fourier pour atténuer les termes d'interférences, d'où les qualificatifs de « pseudo » et « lissée ». La réassignation correspond à attribuer les valeurs du traitement au centre de gravité des points utilisés pour le traitement, elle est déconseillée si l'image est fortement bruitée. Les résultats suivants montrent les applications possibles de ce type de traitement. D'une part, on peut faire une analyse fréquentielle fine du signal, d'autre part, on peut même essayer de séparer les artefacts liés à l'asservissement, si les domaines fréquentiels sont suffisamment séparés. L'avantage de ce type de traitement est l'analyse objective du contenu fréquentiel local des images champ proche.

6.4.2.3 Analyse par ondelettes

Cette analyse permet d'avoir un degré de liberté supplémentaire entre l'investigation spatiale et spectrale. Les ondelettes de Daubechies [202] permettent d'évaluer la résolution des images optiques. La transformée en ondelettes utilise des familles d'ondelettes $\phi_{a,b}(x)$ qui sont déduites d'une ondelette mère par des translations et des changements d'échelles :

$$\phi_{a,b}(x) = \frac{1}{|a|} \phi\left(\frac{t-b}{a}\right). \quad (6.9)$$

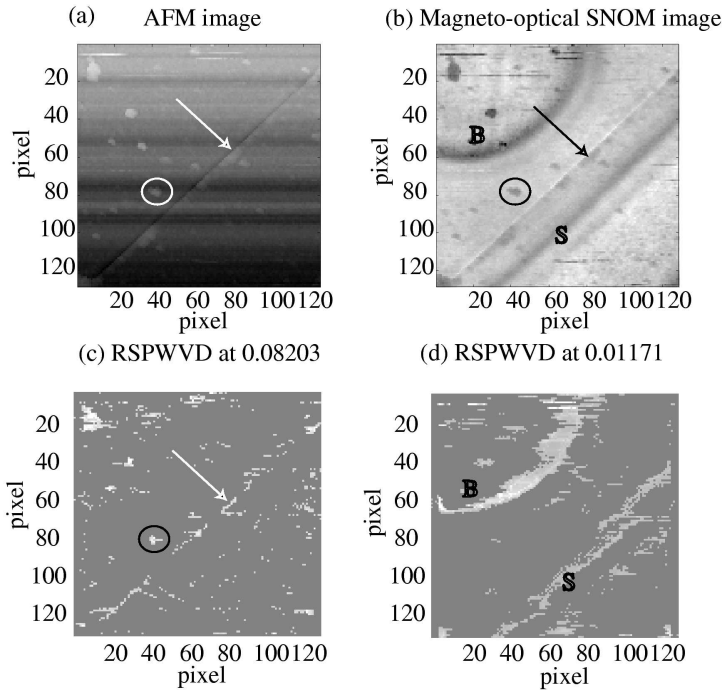


FIG. 6.5: AFM (a) et signal magnéto-optique champ proche (b) (données brutes), dimension $10\ \mu\text{m}$ [201]. L'analyse RSPWVD aux fréquences 0,08203 (c) et 0,01171 (d) permet une séparation entre les détails topographiques et le signal magnéto-optique. Les flèches indiquent une ligne topographique visible dans (a), (b) et (c). Les cercles entourent des objets nanométriques dans (a), (b) et (c). La lettre « B », est placée sur la frontière d'un domaine magnétique et la lettre « S » montre une paroi de domaine visible uniquement dans (b) et (d).

La transformée en ondelettes d'un signal $s(x)$ est alors donnée par les coefficients :

$$C_{a,b} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \phi_{a,b}(x) dx. \quad (6.10)$$

La dilatation (ou changement d'échelle) et la translation permettent l'analyse locale du signal, en conservant la forme de l'ondelette et donc son contenu spectral. Cette transformation est assez bien adaptée à l'analyse locale de la résolution dans les images champ proche et est couramment utilisée pour le débruitage des signaux. La décomposition sur la base des ondelettes est une opération de convolution similaire à celle effectuée dans le cas du débruitage. Par contre, l'ondelette offre l'avantage d'avoir un spectre de Fourier régulier, qui évite les effets de rebond ou recouvrement (aliasing) trop souvent rencontrés avec des méthodes de type Fourier appliquées avec des « filtres » tels que les fenêtres glissantes (même si des fenêtres de type *hanning* ou *hamming* permettent de diminuer ces effets). Une analyse multiniveaux peut être utilisée pour évaluer l'information dans les images champ proche [203]. À chaque étape de la décomposition multi-niveau, un canal de détail et un canal approché sont produits par l'action d'ondelettes passe-bas et passe-haut. L'image originale est la somme des canaux de détail et approché, à chaque niveau du développement. Le signal approché est réutilisé pour construire la décomposition au niveau suivant. Cette propriété de l'analyse multi-niveaux ou multi-échelles, facilite l'introduction d'un critère énergétique ou entropique. Lorsque l'énergie (ou la densité de puissance en terme de traitement du signal) du premier ca-

nal de détail ($cD1$) est supérieure à l'énergie du canal de détail du niveau suivant de décomposition ($cD2$), le bruit prédomine dans cette zone. Par contre, si, localement, $cD1 < cD2$, le bruit a été séparé de l'information. Un simple seuillage à mi-hauteur permet de mettre en évidence cet effet. L'analyse énergétique présentée précédemment donne le résultat de la figure 6.6. Les points sombres montrent les niveaux supérieurs au seuil choisi (mi-hauteur). Cette méthode fait intervenir un critère de seuil assimilable aux critères de résolution précédents.

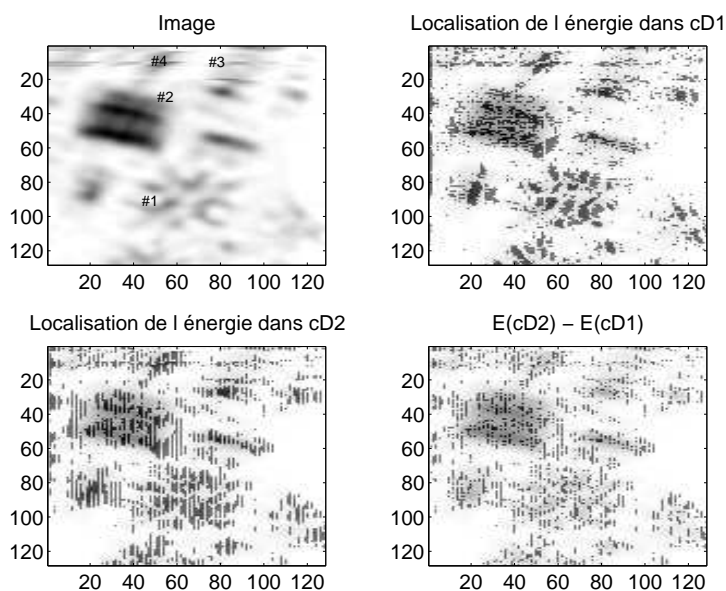


FIG. 6.6: Analyse énergétique à l'aide de l'ondelette Daubechies 2. Les zones résolues à 2 pixels apparaissent dans l'image $E(cD2) - E(cD1)$. Elles caractérisent les zones périphériques des motifs, pouvant laisser apparaître un confinement ou une forte variation du signal.

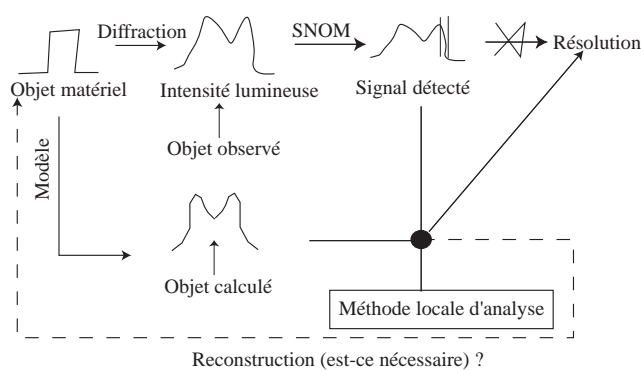
Les ondelettes doivent préférentiellement être utilisées dans un traitement 2D des images [196], pour minimiser les artefacts évoqués au § 6.4.1.

6.5 Conclusion

Les principes de base et les problèmes classiques liés à la résolution ont été abordés dans ce chapitre. Des méthodes spécifiques au champ proche ont été présentées, afin d'étudier la qualité des images. Dans cette optique, le problème n'est pas résolu mais reste ouvert. De nouvelles perspectives liées aux effets de pointe et aux applications des microscopies à champ proche (lithographie, magnéto-optiques, plasmons, matériaux à changement de phase, etc.) nous obligent à être prudents en annonçant les résolutions. Une simple mesure de pente n'est pas réaliste. La méthode proposée par le schéma suivant pourrait résumer l'approche champ proche de la résolution.

Ce synoptique résume les problèmes et la démarche pour évaluer cette résolution :

- l'intensité lumineuse détectée au-dessus de l'objet ne ressemble pas souvent à l'objet ;
- il y a peu d'objets idéaux pour caractériser les appareils ;
- il faut tenir compte des paramètres expérimentaux (comme le balayage) et des artefacts pour étudier la résolution ;



- l'utilisation d'un modèle, l'objet étant assez bien connu *a priori*, peut aider à définir la résolution ;
- sinon, des méthodes permettent de définir la résolution en tant que contenu spectral local dans les images ;
- des méthodes de traitement du signal peuvent aider à éliminer les artefacts après enregistrement des images.

L'étude objective, locale et précise du contenu spectral dans les images acquises, semble être une piste très prometteuse pour évaluer la résolution. Développer ou appliquer d'autres méthodes comme les méthodes entropiques, pourrait être une solution à moyen terme pour des séries d'acquisitions par exemple. Ceci ne sera possible que lorsque la reproduction des conditions expérimentales pourra être mieux contrôlée.

Deuxième partie

Expérimentation

Coordination : M. CASTAGNÉ

Rédacteurs :

- **chapitre : 7** P. ROYER, P.-M. ADAM,
 R. BACHELOT, H. WIOLAND &
 G. WURTZ
- **chapitre : 8** M. SPAJER, F. DE FORNEL,
 P. FALGAYRETTES, M. CASTAGNÉ,
 G. LAMPEL, N. LANDRAUD,
 J. PERETTI, V. SAFAROV,
 P. BERTRAND & R. BACHELOT
- **chapitre : 9** R. DUFFAIT & E. BIGLER
- **chapitre : 10** K. KARRAI

Présentation de la deuxième partie

La communication optique, émission ou réception, avec un objet submicronique nécessite la mise en relation sélective de cet objet avec une sonde spécifique nanométrique. L'évolution récente du domaine du champ proche optique s'est appuyée sur les évolutions des microtechnologies dans le domaine de la mécanique et de l'optoélectronique.

Cette partie est entièrement consacrée à la présentation du matériel constituant les microscopes de champ proche optique, leur configuration, description ou fabrication.

Certains éléments n'ont pu être aussi détaillés que leur importance l'aurait demandé : capteurs de déplacement nanométriques, logiciels de contrôle, de régulation ou de sécurité par exemple.

Le premier chapitre (chapitre 7) expose les configurations expérimentales extrêmement diverses en détaillant les sous-ensembles constitutifs du microscope. La description de la mécanique et de l'optique aboutit à la génération de l'onde évanescente. Ce chapitre est essentiel pour apprécier l'immense diversité des applications possibles qui seront détaillées dans la partie III.

Le chapitre 8 est centré sur les techniques de réalisation des principales sondes utilisées en champ proche. Ces sondes sont essentielles dans la mesure optique. Dans le premier paragraphe sont introduites les caractéristiques générales, avec quelques spécificités de chaque sonde. Ensuite, certaines techniques de fabrication sont détaillées : les pointes obtenues à partir de fibres optiques étirées et/ou attaquées chimiquement, les sondes de type microlevier à base de semi-conducteur (Si et III-V) et enfin un exemple de pointes métalliques en tungstène.

Le chapitre 9 expose l'outil micromécanique qui assure un triple déplacement de l'échantillon ou de la sonde dans des conditions d'une extrême précision : c'est le « moteur » basé classiquement sur l'effet piézoélectrique.

Enfin, nous terminons cette partie II par le chapitre 10 décrivant un microscope expérimental particulièrement intéressant par son système d'asservissement. L'auteur nous permet de l'accompagner dans sa démarche scientifique, il propose des idées originales, avec une rigueur et une méthodologie mathématique, tout en conservant une impression d'apparente simplicité.

Michel Castagné
CEM2, Université Montpellier II
Place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05

Chapitre 7

Les microscopes optiques en champ proche

Sommaire

7.1 Généralités	121
7.2 Différents montages	123
7.2.1 Sondes utilisées	124
7.2.2 Régulation de la distance sonde/échantillon	125
7.2.3 Configurations expérimentales	129
7.3 Conclusion	143

Après quelques généralités, nous développerons dans ce chapitre les différentes configurations expérimentales possibles pour la réalisation d'un microscope optique en champ proche. Nous supposerons connu le principe de base de cette microscopie, ainsi que la notion d'onde évanescente. Afin d'acquies les connaissances nécessaires à la bonne assimilation des techniques présentées dans ce chapitre et les suivants, le lecteur pourra consulter la préface et la première partie de cet ouvrage qui lui fourniront toutes les bases théoriques nécessaires, et le livre de F. de Fornel [204] consacré principalement aux ondes évanescentes.

7.1 Généralités

La microscopie optique en champ proche souvent appelée SNOM (Scanning Near Field Optical Microscopy) fait partie des microscopies à sonde locale (SPM : Scanning Probe Microscopy) qui apparurent en 1982 avec l'invention du microscope à effet tunnel électronique (STM : Scanning Tunneling Microscopy) par G. Binnig et H. Rohrer [205, 206].

Pour remédier à l'inconvénient principal du STM, à savoir l'impossibilité d'étudier des échantillons isolants, G. Binnig, C. Quate et Ch. Gerber [207] proposent quelques années plus tard un autre type de microscopie à sonde locale : la microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy). Les avancées technologiques qu'ont permis les travaux réalisés dans le cadre de ces deux types de microscopie ont largement contribué au développement du SNOM.

Historiquement, l'idée de la microscopie optique en champ proche remonte à 1928. En effet, un physicien irlandais, E. Syngé [208], proposa d'utiliser une ouverture de dimensions petites devant la longueur d'onde de la lumière λ , réalisée dans un écran métallique, pour éclairer localement un échantillon (fig. 7.1). En déplaçant cette ouverture parallèlement à la surface de l'échantillon à une distance inférieure à la longueur d'onde d'illumination, seule une zone de dimensions sub-longueur d'onde serait éclairée à chaque position de la nano-source du fait du confinement du champ électromagnétique au voisinage de l'ouverture. En observant ainsi chaque point de la surface, on obtiendrait une image optique contenant des informations relatives aux objets de taille sub-longueur d'onde qui la composent. Le principe de la microscopie optique en champ proche venait d'être énoncé. En s'affranchissant ainsi des limitations dues à la diffraction, cette méthode de caractérisation rend obsolètes les critères de résolution tels qu'ils sont définis en optique

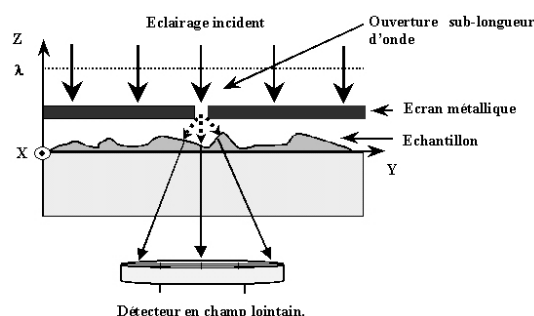


FIG. 7.1: Principe d'une nano-source optique. Configuration proposée par E.H. Synge [208].

classique, introduisant intuitivement la dimension de la sonde et la distance sonde/échantillon comme nouveaux facteurs limitatifs. Bien entendu, la longueur d'onde reste un paramètre important en microscopie optique en champ proche puisque la nature du champ que nous désirons étudier en dépend.

En 1944, H. Bethe [41] étudia théoriquement la diffraction par une petite ouverture circulaire, en champ proche et en champ lointain, et en 1984 G. Massey [209] montra à l'aide d'un formalisme d'optique de Fourier que cette technique pouvait permettre d'atteindre une résolution optique comprise entre 30 et 100 nm, uniquement limitée par l'épaisseur de peau de l'écran métallique. Dans son article, G. Massey propose l'utilisation de transducteurs piézo-électriques, récemment développés à l'époque et utilisés par le STM, et émet des idées générales sur la fabrication de sondes optiques.

Cette idée de source locale de taille bien plus petite que la longueur d'onde est mise en pratique pour la première fois par E. Ash et G. Nicholls en 1972 [210] dans le domaine des micro-ondes ($\lambda = 3 \text{ cm}$). Une résolution latérale de $\lambda/60$ fut alors obtenue en utilisant une ouverture de 0,5 mm placée à 0,5 mm de l'échantillon (constitué de motifs en aluminium déposés sur un substrat de verre).

Dans le domaine de l'optique, c'est D. Pohl [18] qui annonce pour la première fois, en 1984, la mise au point d'un SNOM capable d'atteindre une résolution d'environ 25 nm ($\lambda/20$) à une longueur d'onde de 488 nm en utilisant une sonde en quartz taillée en pointe à l'acide fluorhydrique dont les côtés sont recouverts d'une couche mince d'aluminium.

Actuellement, il existe de nombreuses variétés de SNOM utilisant des sondes de nature différente, travaillant en transmission ou en réflexion, en éclairage champ lointain ou évanescent. Cette grande diversité des configurations, que nous présentons dans ce chapitre, tend à montrer l'inexistence d'une configuration universelle valable pour toutes les applications et pourrait être le reflet de la divergence de la communauté scientifique sur la nature exacte des phénomènes générant les images optiques en champ proche.

Principe : détection des ondes évanescentes

Dans la partie théorique (chap.1), nous avons vu que le phénomène de diffraction impose une limite de résolution latérale à la microscopie optique classique. La valeur de cette limite correspond approximativement à la demi-longueur d'onde de la lumière visible, c'est-à-dire à environ 200 à 300 nm (expérimentalement, c'est la limite qui est actuellement atteinte par la microscopie confocale).

La microscopie optique en champ proche permet le franchissement de cette limite par la détection des informations relatives aux détails sub-longueur d'onde d'un objet, c'est-à-dire relatives à ses hautes fréquences spatiales correspondant aux ondes évanescentes (donc non propagatives) situées au voisinage de la surface de l'échantillon et par conséquent indétectables par les méthodes traditionnelles de l'optique classique.

La diffraction de la lumière joue le rôle de filtre passe-bas vis à vis des fréquences spatiales de l'échantillon, car seules les ondes homogènes peuvent atteindre le détecteur placé loin de l'échantillon alors que les informations relatives aux détails optiques sub-longueur d'onde restent confinées aux abords immédiats

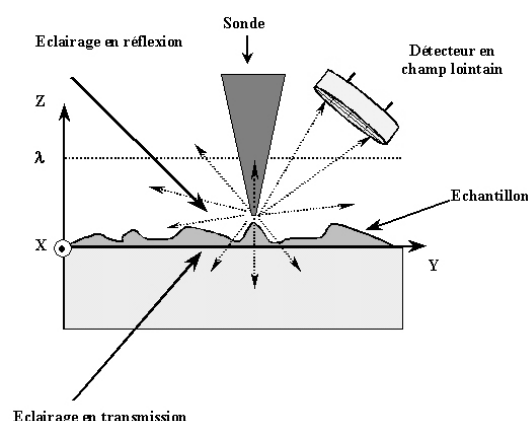


FIG. 7.2: Conversion par une nanosonde des ondes évanescentes en ondes progressives et inversement. Deux types d'éclairage sont représentés : en transmission et en réflexion (le type d'éclairage étant défini selon sa position par rapport à la sonde).

de la surface. Cette zone de confinement de la lumière est appelée zone de champ proche optique. C'est dans cette région que le champ électromagnétique évanescent contribue de manière significative au champ total [6].

Pour détecter ces informations sub-longueur d'onde à la surface d'un objet, plusieurs configurations sont possibles : soit éclairer la surface par des ondes évanescentes qui, diffractées par cette surface, donneront naissance à des ondes homogènes (radiatives) contenant l'information champ proche et détectables par une méthode classique, soit éclairer la surface par des ondes homogènes, qui par diffraction par cette surface, donneront naissance à des ondes évanescentes porteuses des informations champ proche.

Dans ces deux cas, il est nécessaire de trouver un moyen de convertir des ondes homogènes en ondes évanescentes et vice versa. La solution de E. Synge [208] illustrée (fig. 7.1) utilise un nano-trou. Ce dernier peut également servir de nano-collecteur convertissant les ondes évanescentes en ondes homogènes capables de se propager dans l'air ou dans un guide jusqu'à un détecteur. Nous verrons que d'un point de vue pratique, il devra avoir des dimensions latérales très faibles afin de répondre à des contraintes liées à la nécessité de réaliser un balayage latéral de la sonde ou de l'échantillon pour obtenir une image.

Une deuxième possibilité consiste à utiliser l'extrémité très petite d'un objet effilé (fig. 7.2), considérée comme une particule de taille nanométrique diffusant localement le champ proche et par conséquent capable de jouer le rôle de convertisseur (qu'on appellera aussi sonde) d'ondes homogènes en ondes évanescentes et inversement.

Les ondes évanescentes porteuses de l'information champ proche d'une surface ont des « profondeurs de pénétration » très faibles (typiquement inférieures à 100 nm). Il sera donc nécessaire d'approcher la sonde le plus près possible de la surface. La résolution du microscope sera d'autant plus grande que la distance sonde/surface sera petite, cette distance pouvant atteindre quelques nanomètres.

7.2 Les différents montages en microscopie optique en champ proche.

Les deux éléments principaux d'un SNOM sont la sonde et le système d'approche permettant le contrôle de sa distance à la surface de l'échantillon. Pour différencier les montages, nous présenterons rapidement les différents types de sondes utilisées en SNOM, car leur description détaillée et leur méthode de fabrication font l'objet du chapitre 8.

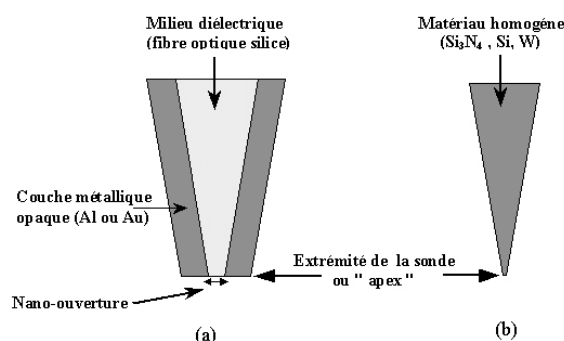


FIG. 7.3: Schéma des deux principaux types de sonde utilisés en SNOM. (a) sonde à ouverture (fibre optique métallisée); (b) sonde sans ouverture (matériau homogène).

7.2.1 Sondes utilisées en microscopie optique en champ proche

Une sonde peut être une nano-source (nano-illuminateur) et nous parlerons dans ce cas de SNOM en mode illumination locale, ou bien un nano-détecteur (nano-collecteur) et nous parlerons dans ce cas de SNOM en mode détection locale. La sonde utilisée sera principalement une fibre optique effilée dont l'extrémité métallisée lui permet de disposer d'une nano-ouverture (fig. 7.3 a) jouant ce rôle de nano-illuminateur ou de nano-collecteur. La dénomination de SNOM à sonde à ouverture est également utilisée.

Lorsque la sonde joue le rôle d'un nano-objet diffusant ou perturbateur (fig. 7.3 b), on parle de SNOM à sonde sans ouverture. La sonde est constituée d'un matériau homogène (métal, semi-conducteur ou diélectrique) et ne présente pas à son extrémité de nano-ouverture.

7.2.1.1 Sondes à ouverture

Le concept de la sonde à ouverture reprend l'idée du *nano-trou* suggérée par E. Synge [208]. Le rôle de cette ouverture optique est de confiner la lumière sur une zone très localisée de l'échantillon. Actuellement, cette nano-ouverture est généralement obtenue en métallisant une fibre optique monomode dont l'extrémité a été préalablement effilée (cf. chapitre 8). Elle présente alors à son extrémité une ouverture optique (milieu diélectrique) de quelques dizaines de nanomètres de diamètre entourée d'un écran métallique d'épaisseur supérieure à l'épaisseur de peau du métal utilisé (aluminium, or). Cette ouverture optique peut être utilisée pour éclairer localement l'échantillon (mode nano-illumination), on détecte alors le champ propagatif résultant de cette interaction locale, en champ lointain, en réflexion ou plus généralement en transmission à l'aide d'un système optique traditionnel (un objectif de microscope par exemple). Elle peut aussi être utilisée pour détecter localement les ondes évanescentes générées à la surface de l'échantillon éclairée en champ lointain (mode nano-collection). Le champ collecté par l'ouverture est rendu partiellement propagatif par cette interaction en champ proche et est guidé vers l'autre extrémité de la fibre où il est détecté par un photomultiplicateur avant d'être analysé.

Les photographies 7.4 a, b et c montrent des images de microscopie électronique à balayage de fibres optiques effilées et métallisées.

7.2.1.2 Sondes sans ouverture

L'approche *sonde diffusante* généralise et applique le concept, décrit en introduction, de nano-diffuseur plongé dans le champ proche d'un objet. La famille des sondes diffusantes regroupe les sondes homogènes chimiquement (contrairement aux sondes à ouverture composées d'un cœur diélectrique entouré de métal).

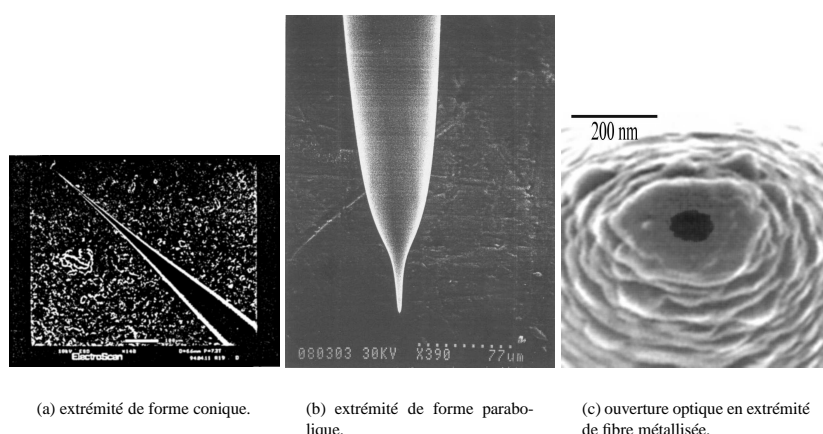


FIG. 7.4: Photographies de fibres optiques effilées métallisées.

On peut classer dans cette catégorie les fibres optiques effilées (non métallisées) et les sondes utilisées d'une manière générale en microscopie à sonde locale (AFM, STM, ...), (cf chapitre 8).

7.2.2 Système de régulation de la distance sonde/échantillon

Le principe de fonctionnement du système de régulation de la distance sonde/échantillon est décrit d'une part dans le cadre général des SPM dont font parties les SNOM, et d'autre part dans les cas particuliers d'un système de régulation à onde évanescente de Fresnel (cas des configurations appelées PSTM pour Photon Scanning Tunneling Microscope ou STOM pour Scanning Tunneling Optical Microscope) et d'un système à forces de cisaillement avec détection optique (« shear force ») développé spécifiquement pour le SNOM. Le système « shear force » utilisant un diapason sera largement décrit dans le chapitre 10. Nous n'aborderons pas les systèmes de type AFM [207, 211–217] traditionnel et STM [205, 206, 218, 219] qui font l'objet de nombreux articles disponibles dans la littérature.

7.2.2.1 Principe général d'un système de régulation d'un SPM

D'un point de vue expérimental, un microscope optique en champ proche, faisant partie de la catégorie des microscopes à sonde locale (SPM), repose sur le même principe que ces derniers, c'est-à-dire sur le positionnement d'une sonde de taille nanométrique au contact ou au voisinage immédiat de la surface (typiquement à quelques nanomètres) d'un échantillon et sur la détection de la grandeur d'interaction qui existe entre la sonde et l'échantillon. Les différents types de SPM ne diffèrent que par la nature de l'interaction sonde/échantillon détectée, qui dans le cas d'un SNOM est une intensité lumineuse. La figure 7.5 montre leur principe de base. Le signal détecté est envoyé vers un correcteur d'erreur qui compare ce signal à une consigne préalablement fixée dans le cas d'un asservissement. Le signal d'erreur (erreur = signal – consigne) à travers un correcteur, commande le système d'ajustement de la distance sonde/échantillon. Des tubes piézo-électriques sont utilisés dans les SPM afin d'assurer des déplacements très faibles (jusqu'à une fraction de nanomètre) entre la sonde et l'échantillon selon les trois directions de l'espace. L'image est obtenue par balayage de la surface de l'échantillon par la sonde, ou par déplacement de l'échantillon sous la sonde, et en enregistrant la grandeur d'interaction en chaque point du balayage.

Les microscopes à sonde locale possèdent essentiellement deux modes de balayage :

le mode à hauteur constante (fig. 7.6 a) où la pointe se déplace dans un plan parallèle au plan moyen de

l'échantillon. La distance sonde/échantillon varie alors avec la topographie de ce dernier ; la valeur de la grandeur mesurée en chaque point de la surface est directement affichée et constitue le signal de sortie du SPM.

le mode à intensité constante (fig. 7.6 b) qui utilise un asservissement pour garder l'intensité de la grandeur d'interaction égale à une consigne préalablement fixée. Ceci est réalisé en ajustant la distance sonde/échantillon à chaque point de mesure. Dans ce mode, ce sont les déplacements du tube piézo-électrique, maintenant l'intensité détectée à une valeur de consigne, qui constituent le signal de sortie du microscope.

Ce dernier mode n'est appelé mode à distance constante que si le signal détecté est directement relié à la topographie de l'échantillon. Dans ce cas, la sonde suit le relief topographique de l'échantillon. Le signal de sortie représente alors la topographie de la surface de l'échantillon (fig. 7.6 b). Dans le cas où le signal détecté ne dépend pas seulement de la topographie de l'échantillon, la sonde ne suit plus le relief mais un trajet qui dépend de l'évolution de ce signal au dessus de l'échantillon. Ce trajet peut être très différent de la topographie de l'échantillon (cas de la configuration PSTM décrite dans le § suivant) et expose ainsi la sonde à un contact destructeur avec l'échantillon. C'est ce qui se passe lorsque le signal détecté est une intensité lumineuse (cas du SNOM) dont les variations, qui dépendent de la nature physico-chimique du matériau constituant l'échantillon et de nombreux paramètres caractérisant l'onde électromagnétique incidente (polarisation, longueur d'onde, angle d'incidence, ...), ne sont pas reliées au profil géométrique de l'échantillon.

En général, pour résoudre ce type de problème, un signal annexe d'origine non optique (signal de force par exemple issu d'un AFM) sera utilisé comme signal de référence pour l'asservissement.

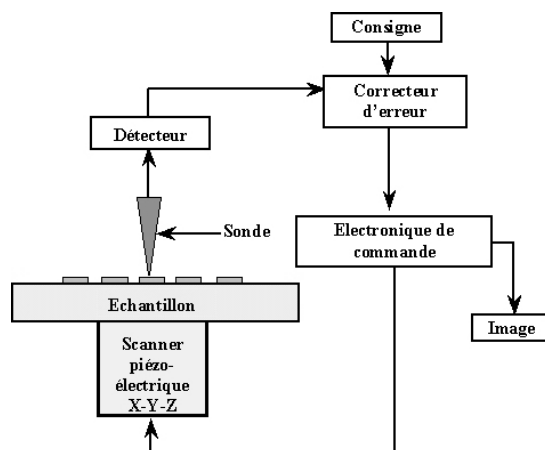


FIG. 7.5: Principe de fonctionnement des microscopes à sonde locale.

Chaque mode a ses avantages et ses inconvénients :

le mode à hauteur constante n'est utilisable qu'avec des échantillons présentant une très faible rugosité.

L'échantillon est alors positionné de façon à ce que sa surface soit parallèle au plan de balayage de la sonde afin de minimiser les risques de destruction de cette dernière par un contact avec la surface. Il peut être utilisé également pour réaliser des images à différentes hauteurs de l'échantillon. Le balayage dans ce mode est rapide et permet d'étudier plus facilement les phénomènes dynamiques se produisant à la surface des échantillons;

le mode à intensité constante qui permet de visualiser des surfaces plus rugueuses si le signal est relié à la topographie (mode à distance constante) en minimisant le risque de collision de la sonde avec

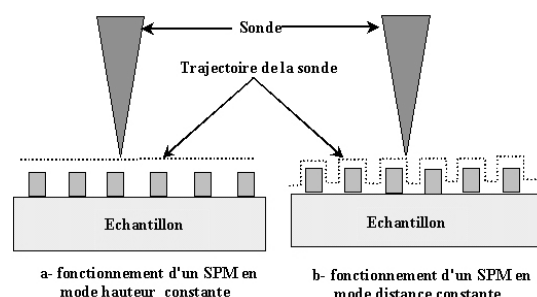


FIG. 7.6: Modes de balayage d'un SPM.

l'échantillon. Néanmoins le balayage dans ce mode est plus lent que celui du mode précédent, car le temps de réponse de l'asservissement doit être pris en compte.

Dans le cas d'un SNOM, la mesure de force est en général associée à une mesure optique. La plupart des SNOM sont donc des systèmes hybrides permettant de réaliser simultanément une double détection : celle d'un signal optique pour le signal champ proche et celle d'un deuxième signal associé à la topographie de l'échantillon.

7.2.2.2 Cas de l'asservissement optique par onde évanescente de Fresnel : configurations PSTM et STOM

La configuration schématisée figure 7.7 a été proposée pour la première fois en 1989 simultanément par R. Reddick & al [114], F. de Fornel & al [220] pour le PSTM et D. Courjon & al [115] pour le STOM.

Une onde évanescente de Fresnel, créée en configuration de réflexion totale par l'intermédiaire d'un prisme, éclaire par transmission un échantillon transparent ou semi-transparent. L'onde de Fresnel d'intensité I à décroissance exponentielle est perturbée par la surface de l'échantillon. Lorsque la sonde, une fibre optique effilée (non métallisée), est suffisamment proche de l'échantillon (fig. 7.7), elle pénètre dans le champ évanescent, le perturbe localement et partiellement, donnant naissance par diffusion à un champ progressif (on dit qu'on *frustr*e la réflexion totale) d'intensité dépendante de I transmis à travers la fibre optique jusqu'à un photomultiplicateur. Ce mécanisme de diffusion est appelé *effet tunnel optique* par analogie à l'effet tunnel électronique à partir duquel fonctionne le STM. Le signal, qui dépend fortement de la distance pointe/échantillon, mais également de l'indice local de l'échantillon, est utilisé par une boucle d'asservissement afin de maintenir I constante pendant le balayage latéral (mode à intensité constante).

La figure 7.8 montre une courbe de décroissance de l'intensité lumineuse captée par une fibre optique. Cette courbe montre que l'intensité captée à l'approche de la surface commence par suivre en première approximation une décroissance exponentielle; puis elle s'incurve au voisinage immédiat de la surface. Un modèle où la sonde est remplacée par un plan semi-infini permet malgré cette approximation de rendre compte de cet effet [221].

La courbe de la figure 7.8 montre que l'asservissement aura une sensibilité maximale dans la zone de plus forte pente c'est-à-dire pour une distance sonde/échantillon supérieure à 50 nm, voire beaucoup plus (500 nm). Cette contrainte contribuera à une limitation en résolution d'un tel système qui typiquement est de l'ordre de 50 à 100 nm.

7.2.2.3 Cas d'un asservissement à forces de cisaillement à régulation optique (shear force)

Ce type d'asservissement a été imaginé en 1992 [222,223] dans le cadre spécifique des études en microscopie optique de champ proche utilisant une sonde à fibre optique. En effet, l'utilisation d'une technique AFM comme système d'asservissement posait le problème de l'utilisation de sonde qui n'était pas solidaire d'un bras de levier horizontal dont on mesure la déflexion verticale, c'est le cas des fibres optiques

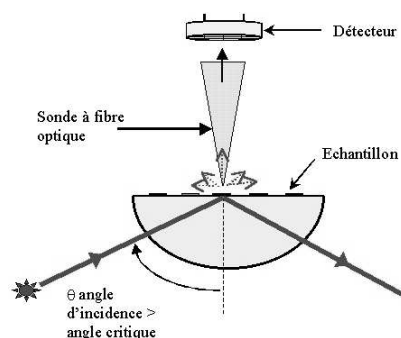
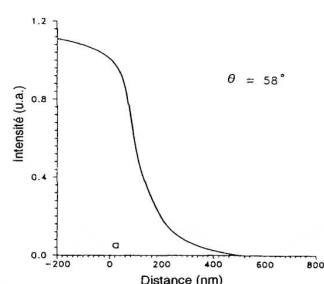


FIG. 7.7: Principe du microscope STOM/PSTM.

FIG. 7.8: Variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance sonde/échantillon dans une configuration PSTM (θ : angle d'incidence de l'éclairage en réflexion totale); d'après L. Salomon [221].

rectilignes effilées. Une solution consista à réaliser des fibres optiques courbées [224–226]. Une autre solution fut de développer un mode résonant où la sonde, animée d'un mouvement de vibration latérale à une fréquence proche de sa fréquence de résonance avec une amplitude de quelques nanomètres, subit, très près de la surface, des forces latérales dites de cisaillement (shear force) dues à la présence de la surface. Cette interaction provoque un amortissement de l'oscillateur (la sonde) et donc une atténuation de son amplitude de vibration utilisée pour contrôler la distance sonde/échantillon. L'asservissement de la position de la sonde, pour une amplitude de vibration constante, conduit à la détection d'un signal fortement relié au profil topographique de l'échantillon [227, 228]. L'amplitude de vibration peut être mesurée par interférométrie optique (fig. 7.9) ou masquage ou ombrage d'un photo-détecteur à 2 ou 4 quadrants dans l'axe du faisceau [229, 230]. Dans ce type d'asservissement à forces de cisaillement, la résolution latérale est

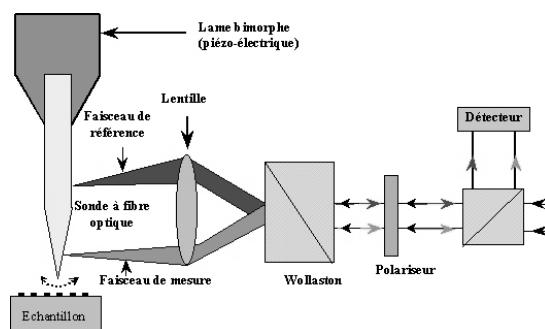


FIG. 7.9: Principe de fonctionnement d'un microscope à forces de cisaillement utilisant une sonde SNOM (fibre optique) avec une détection interférométrique.

limitée par l'amplitude crête à crête de vibration de la sonde qui est typiquement d'environ 10 nm.

La nature et l'origine exacte des forces de cisaillement ne sont pas très bien connues, plusieurs types de forces pourraient intervenir (acoustiques, de viscosité, dipolaires, ...).

Dans le chapitre 10, l'utilisation, dans un asservissement de type shear force, d'un diapason en quartz sur une des branches duquel est fixée la fibre optique est décrite. Les avantages de cette technique y sont

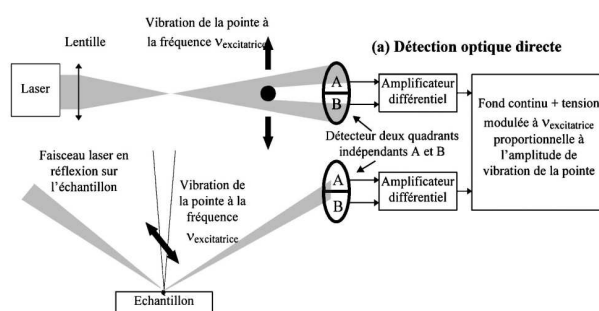


FIG. 7.10: Système de détection optique des forces de cisaillement (shear force) par « ombrage » de la fibre optique.

présentés.

7.2.3 Configurations expérimentales

Dans le paragraphe 7.2.1, consacré aux différents types de sondes utilisés en SNOM, nous avons proposé une classification des différentes configurations expérimentales s'appuyant essentiellement sur le rôle que joue la sonde: celui d'un nano-illuminateur, d'un nano-collecteur ou d'un nano-objet diffusant. Dans ce paragraphe nous nous appuyerons sur cette classification et nous verrons que selon la position de l'éclairage et de la détection par rapport à la sonde, nous parlerons de système en mode réflexion ou en mode transmission. Les figures 7.11 et 7.12 récapitulent schématiquement les principales configurations expérimentales de la microscopie optique en champ proche en s'appuyant sur les critères précédemment cités. L'éclairage et la détection lumineuse, lorsqu'ils ne sont pas assurés par la sonde, sont en général réalisés par des techniques classiques de champ lointain (source et photodétecteur associés à un objectif de microscope par exemple), l'éclairage pouvant dans certaines configurations (STOM et PSTM) être réalisé en réflexion totale interne. Dans ce paragraphe, nous ne ferons pas un état de l'art des différentes configurations de SNOM trop nombreuses à ce jour. Nous nous limiterons à décrire les deux grandes familles faisant l'objet de la classification proposée et donnerons pour les illustrer quelques exemples d'architectures expérimentales.

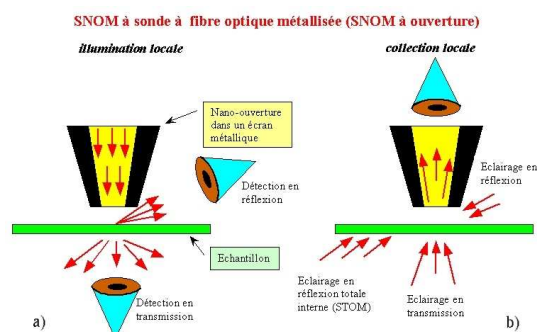


FIG. 7.11: SNOM à sonde à ouverture ; a) mode illumination locale, b) mode collection locale.

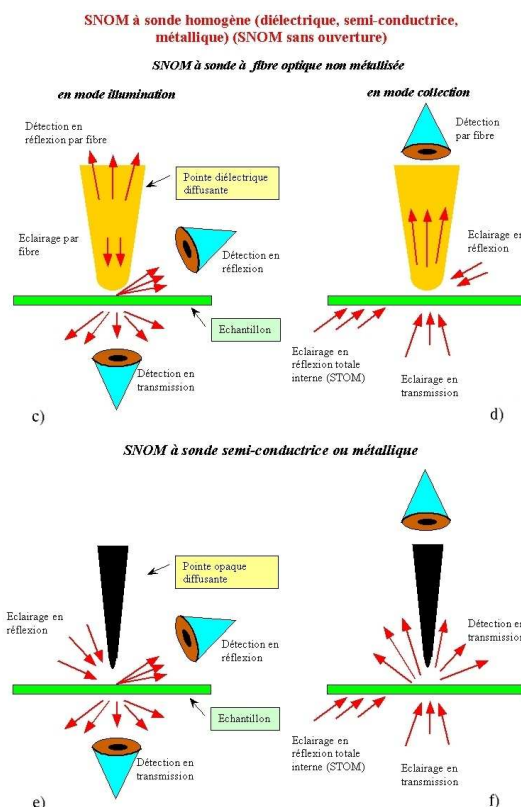


FIG. 7.12: SNOM à sonde sans ouverture ; c) et d) fibres optiques non métallisées, e) et f) sondes opaques (semi-conductrices ou métalliques).

7.2.3.1 SNOM à sonde à ouverture

7.2.3.1.1 Mode nano-illumination Ce type de configuration est le premier à avoir été proposé en microscopie optique en champ proche. D. Pohl [18] présente en 1984 une configuration de SNOM par transmission utilisant une sonde comme nano-source. Le schéma de la figure 7.13 rappelle le principe de cette configuration : les ondes évanescentes issues de la diffraction de la lumière excitatrice par l'ouverture de la sonde sont diffusées sous forme d'ondes homogènes par les hautes fréquences spatiales de la surface de l'échantillon. La sonde utilisée par Pohl est un cristal de quartz taillé en pointe recouvert d'une couche d'aluminium d'environ 50 nm d'épaisseur et d'une fine couche d'or protégeant l'ensemble de la corrosion. Une ouverture optique est réalisée par élimination locale du métal en exerçant une légère pression mécanique sur l'extrémité de la sonde contre la surface d'un échantillon très plat. Un système optique classique collecte en champ lointain à travers l'échantillon, donc en transmission, la lumière diffusée contenant les informations champ proche (fig. 7.14). La résolution obtenue par ce premier système est de l'ordre de 25 nm ($\lambda/20$) pour une longueur d'onde d'éclairage de 488 nm.

En 1986, le même groupe [231] propose d'utiliser la métallisation de la sonde pour réaliser le contrôle de la distance sonde/échantillon par STM. En 1987, il propose dans une deuxième configuration de travailler en mode réflexion [232]. La sonde est une lame de verre recouverte d'un film mince d'aluminium

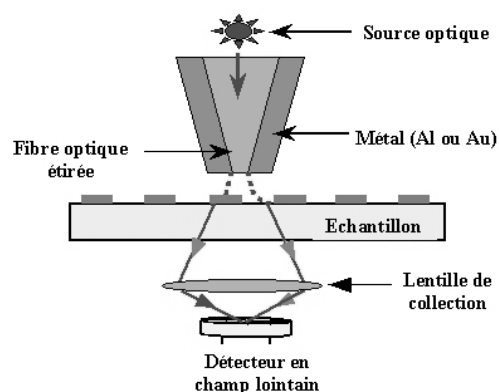


FIG. 7.13: Principe d'un SNOM à ouverture en mode illumination.

de 20 nm d'épaisseur. Un trou de 70 à 100 nm de diamètre réalisé dans le film métallique constitue une nano-ouverture ayant le double rôle de nano-illuminateur et de nano-collecteur (fig. 7.15). Le mode réflexion peut utiliser également la sonde comme nano-illuminateur et un système classique de collection en champ lointain placé en incidence plus ou moins rasante par rapport à l'échantillon. Ce type de configuration pose le problème des réflexions multiples du champ diffracté entre la partie métallique de l'extrémité de la sonde et l'échantillon avant d'atteindre le détecteur [233] (fig. 7.16). En 1995, D. Pohl & *al.* [234] développe une configuration originale appelée TNOM (Tunnel Near Field Optical Microscope) schématisée sur la figure 7.17 utilisant un STOM inversé. En s'inspirant du théorème de réciprocité de Helmholtz [10], les concepteurs supposent que le signal champ proche détecté reste inchangé lorsque la source et le détecteur en champ lointain sont interchangés. En conséquence, un STOM en mode inversé (la sonde devient nano-émetteur et la détection se fait au delà de l'angle critique), doit avoir les mêmes caractéristiques qu'un STOM/PSTM conventionnel. Dans cette configuration originale, (fig. 7.17), l'illumination se fait localement, comme dans le cas d'un SNOM à ouverture en mode nano-illumination, grâce à une fibre optique étirée et métallisée. Deux types de lumière détectée sont distingués : la lumière dite « permise » détectée à des angles inférieurs à l'angle critique qui contient un mélange de hautes et basses fréquences spatiales de l'objet, et la lumière dite « interdite » détectée au-delà de l'angle critique qui ne contient que des informations relatives aux hautes fréquences spatiales de l'objet. Ce dispositif permet de cumuler les avantages du SNOM en terme de confinement de l'éclairage et du STOM/PSTM en terme d'amélioration du rapport signal sur bruit (détection en champ sombre). L'intensité mesurée au delà de l'angle critique est relativement importante (30 % de la lumière transmise) et varie exponentiellement avec la distance sonde/échantillon. Le dispositif expérimental a été amélioré par l'utilisation de miroirs ellipsoïdaux qui maximisent la détection de la lumière « interdite ». Cette version [235] est connue sous le nom de TNOM-2. De nombreuses équipes ont utilisé ce mode *nano-illumination*. Différents types de sondes ont été proposés : micro-pipette en verre étirée à chaud et métallisée [236] à l'aluminium, sonde pyramidale creuse en nitrure de silicium métallisée [237], l'ouverture optique sur ce même type de sonde ayant également été réalisée par micro-perçage par faisceau d'ions focalisé [238].

Ce type de configuration a fait l'objet de nombreuses expérimentations décrites dans la littérature. Aujourd'hui, il utilise principalement comme sonde une fibre optique effilée métallisée associée à un système d'approche de type AFM [222, 226] (traditionnel dans le cas d'une fibre optique courbée, shear force dans les autres cas) ou STM [239, 240]. Dans ce dernier cas, les études sont limitées à des échantillons conducteurs ou nécessitent le dépôt préalable d'une fine couche de métal sur les échantillons isolants. L'épaisseur de cette couche doit être faible, environ 10 nm, afin de ne pas masquer les propriétés optiques de l'échantillon.

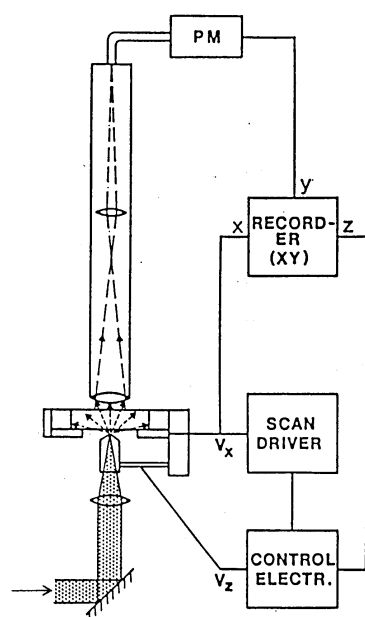


FIG. 7.14: Configuration de SNOM à ouverture en transmission (d'après D. Pohl & al. [18]).

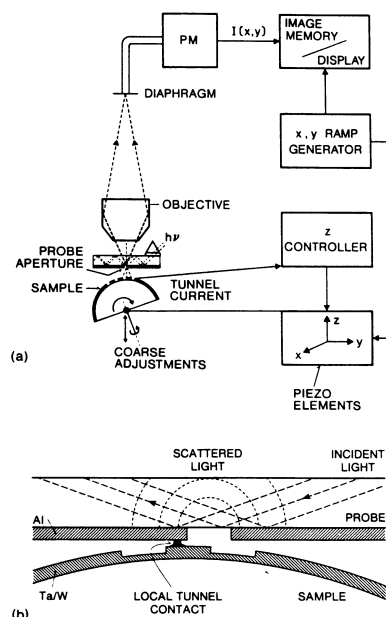


FIG. 7.15: SNOM à ouverture utilisant une nano-ouverture comme illuminateur et collecteur locale (d'après D. Pohl & al. [232]).

7.2.3.1.2 Mode nano-collection Le schéma de la figure 7.18 rappelle le principe de cette configuration. E. Betzig & al. [241] en 1987 proposent pour la première fois d'utiliser la nano-ouverture en extrémité de sonde comme nano-détecteur du champ proche d'un échantillon dans une configuration en mode transmission (fig. 7.19). Dans cette expérience, l'illumination se fait à l'aide d'un objectif de microscope et le champ collecté par la nano-sonde est transmis vers un photomultiplicateur par l'intermédiaire d'une fibre optique. Ce mode a fait l'objet d'un nombre limité d'expérimentation [242–244], car l'avantage d'éclairer un échantillon localement a souvent été dominant sur celui de détecter localement, principalement dans des expérimentations de spectroscopie. De plus, dans le cas du mode nano-collection, l'éclairage étant réalisé de manière classique, donc d'une étendue spatiale plus large, le rapport signal sur bruit est dégradé.

La figure 7.20 montre un schéma expérimental utilisé dans une expérimentation de spectroscopie Raman en champ proche [244]. L'échantillon est éclairé en réflexion totale interne et la fibre optique effilée métallisée collecte le signal champ proche, la régulation de la distance sonde/échantillon étant assurée par un système shear force.

7.2.3.1.3 Avantages et inconvénients des sondes à ouverture. Les configurations de SNOM à sonde à ouverture ont l'avantage principal de confiner spatialement, soit la zone éclairée (mode nano-illumination), soit la zone de capture du champ à détecter (mode nano-collection), minimisant ainsi les sources de bruit liées à la diffusion des zones adjacentes.

Ce confinement permet d'atteindre des résolutions typiques de l'ordre de 30 à 50 nm annoncées par la plupart des auteurs précédemment cités. Ce type de configuration a permis d'étudier à l'échelle sub-longueur d'onde de nombreux phénomènes et propriétés optiques.

Le mode transmission ou réflexion, ainsi que les différents modes de fonctionnement que permettent les systèmes de régulation de type AFM et STM, offrent la possibilité d'étudier aussi bien des échantillons

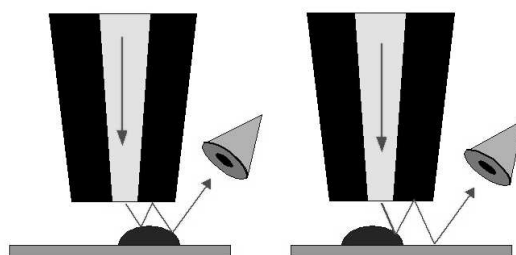


FIG. 7.16: Réflexions multiples entre la couche métallique de la sonde et l'échantillon en configuration de SNOM en mode réflexion.

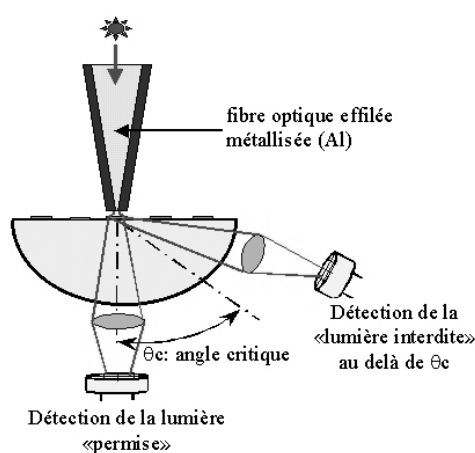


FIG. 7.17: Principe du microscope TNOM.

biologiques que des matériaux diélectriques, conducteurs ou semi-conducteurs.

L'inconvénient majeur du SNOM à sonde à ouverture est la difficulté de réaliser des sondes devant répondre à des caractéristiques géométriques reproductibles. En effet, les techniques utilisées pour effiler et métalliser les fibres optiques n'assurent pas une grande reproductibilité de la forme de la sonde, du diamètre de son extrémité avant métallisation, de son ouverture après métallisation. Cette métallisation doit permettre le dépôt d'une couche métallique dont l'épaisseur doit être au moins égale à son épaisseur de peau afin d'éviter des fuites de lumière trop importantes au niveau de la partie étirée de la fibre optique. Rappelons que l'épaisseur de peau d'un métal (en supposant que cette notion reste valable en champ proche) est l'épaisseur pour laquelle l'intensité transmise est atténuée d'un facteur e . Elle est d'environ 10 à 15 nm pour l'aluminium dans le visible. La résolution d'un SNOM à fibre optique métallisée sera donc fondamentalement limitée par l'épaisseur de peau de la couche métallique déposée en extrémité de fibre. Cela peut expliquer les difficultés rencontrées par ce type de microscopie à améliorer les premiers résultats obtenus par D. Pohl & al. [18] en 1984 avec une résolution de 25 nm, une des meilleures résolutions annoncées avec celle de E. Betzig & al. [245].

Un autre inconvénient inhérent à ce type de sonde concerne les pertes importantes du signal (six ordres

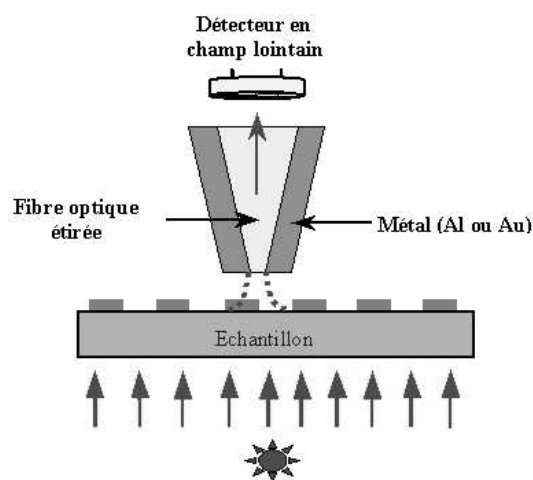


FIG. 7.18: Principe d'un SNOM à ouverture en mode collection.

de grandeurs) au niveau de la partie effilée de la sonde utilisée en mode nano-illumination, où il n'y a plus de mode guidé dans la fibre. Ces pertes ont pour conséquences de limiter les puissances incidentes sur l'échantillon, parfois insuffisantes dans des expérimentations de spectroscopie à faible rendement et d'induire des effets thermiques [246] qui vont dégrader la sonde soit en modifiant sa forme et ses dimensions [247], soit en faisant fondre la couche métallique entourant l'ouverture.

Une autre limitation concerne le domaine spectral d'utilisation de ce type de sonde. En effet, les fibres optiques disponibles aujourd'hui et pouvant être effilées correctement par les techniques actuelles sont limitées à transmettre depuis $0,35\mu\text{m}$ jusqu'à $3\mu\text{m}$ de longueur d'onde. Les fibres à base de chalcogénure utilisées dans l'infrarouge thermique posent des problèmes quant à leur mise en forme (opération d'effilage).

7.2.3.2 SNOM à sonde sans ouverture

La famille des sondes diffusantes regroupe les sondes homogènes chimiquement (au contraire des sondes à ouverture composées d'un matériau diélectrique recouvert d'un métal). On peut classer dans cette catégorie les fibres optiques effilées (non métallisées) constituées d'un matériau diélectrique et les sondes utilisées d'une manière générale en microscopie à sonde locale (AFM, STM, ...) constituées d'un matériau diélectrique, semi-conducteur ou métallique.

7.2.3.2.1 Sondes diffusantes diélectriques Les fibres optiques effilées (non métallisées) sont les premières sondes diffusantes à avoir été utilisées essentiellement comme collecteur de lumière dans les configurations expérimentales de microscopie à effet tunnel optique désignées par les acronymes PSTM [114, 220] (Photon Scanning Tunneling Microscope) et STOM [115] (Scanning Tunneling Optical Microscope) utilisant un éclairage en réflexion totale interne et présentées pour la première fois en 1989.

Dans ce type de configuration, la fibre optique diffuse l'onde évanescente de Fresnel ainsi que les ondes évanescentes issues de la diffraction par les structures sub-longueur d'onde de l'échantillon. A titre d'exemple, la figure 7.21 montre le schéma expérimental du STOM proposé en 1989 par D. Courjon & al. [115].

Ce type de configuration avec un éclairage en réflexion totale interne a souvent été utilisé pour perturber et donc détecter les plasmons de surface (voir Partie 1, Chapitre 5) excités par résonance à la surface d'une

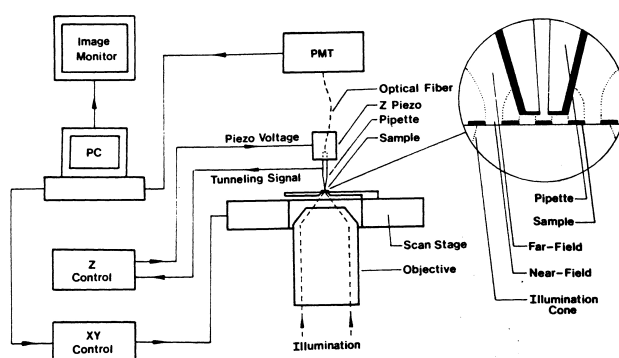


FIG. 7.19: Configuration de SNOM à ouverture en transmission en mode nano-collection proposée par E. Betzig & al. [241].

fine couche métallique d'argent déposée sur un prisme en verre [248, 249]. Rappelons que pour un certain angle d'incidence supérieur à l'angle critique, on observe un minimum du signal réfléchi par la face plane du prisme (condition de résonance) du à l'absorption du champ incident associée à la génération d'un plasmon de surface. L'extrémité de la pointe, approchée très près de la surface du film métallique, perturbe localement le plasmon. Ceci entraîne une modification de la résonance se traduisant par une augmentation du signal réfléchi. La perturbation dépend surtout de la distance sonde/échantillon, mais aussi des propriétés locales de l'échantillon. C'est la mesure de cette variation de réflexion optique qui permet d'imager, par balayage, la surface d'argent.

Nous verrons dans le paragraphe suivant que l'utilisation d'une sonde métallique perturbe plus efficacement les plasmons et permet ainsi d'améliorer considérablement la résolution. Ces sondes diélectriques ont également été utilisées en mode collection pour l'étude d'échantillons émetteurs de lumière (échantillons fluorescents [250] ou photoluminescents [251]). Des études sur les guides d'ondes optiques [252] (profil de mode, propagation dans les guides) ont permis de mesurer le champ en sortie de guide ou d'étudier la propagation dans les guides par la diffusion au dessus des guides de la composante évanescente des modes guidés.

Une configuration expérimentale en mode réflexion avec un asservissement par shear force utilisant la fibre effilée à la fois pour illuminer et pour collecter le signal optique a été proposée par M. Spajer & al [191, 253] (fig. 7.22). Parce que l'extrémité des fibres optiques non métallisées se comporte comme une petite particule diffusante frustrant localement un champ évanescent, seule la taille de ce centre diffusant devrait théoriquement être le facteur limitant la résolution. En réalité ce n'est pas le cas. En effet, même s'il est possible de réaliser des extrémités de fibre optique de 10 nm de diamètre, les résultats obtenus montrent que ces sondes n'ont pas permis d'atteindre des résolutions meilleures que 20 à 30 nm. Ceci peut avoir plusieurs explications:

- lorsque la sonde est utilisée en mode illumination, le confinement médiocre de l'éclairage empêche qu'il soit très localisé,
- en PSTM, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente de Fresnel souvent trop importante limite la résolution.

De plus, ces sondes ne permettent pas d'avoir un bon rapport signal sur bruit :

- le centre diffusant (silice) est un diélectrique de faible permittivité ϵ et ne permet donc que de faibles diffusions,
- la diffusion se produisant spatialement dans un cône dont l'ouverture est beaucoup plus importante

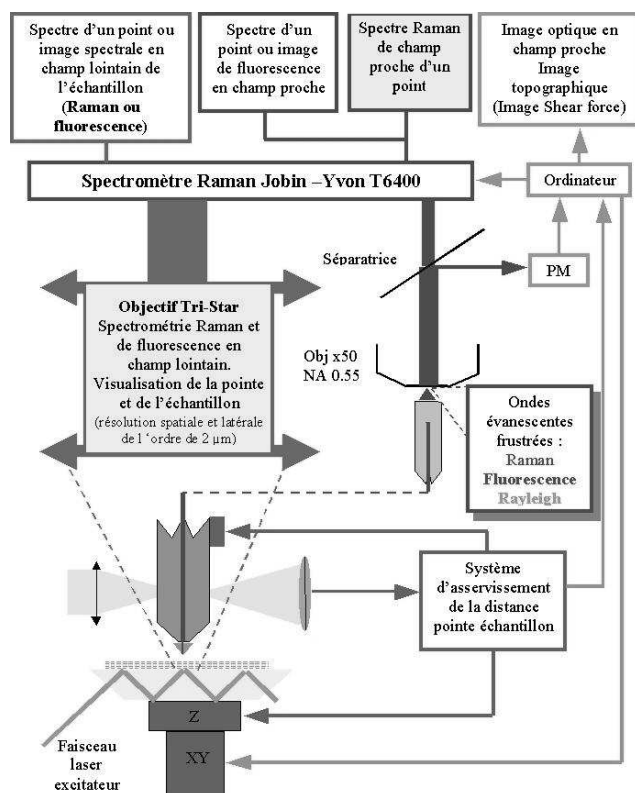


FIG. 7.20: SNOM à sonde à ouverture (fibre optique métallisée) en mode nano-collection appliqué à une expérimentation de spectroscopie Raman développée par J. Grausem & al. [244].

que celle de l'extrémité conique des fibres, seule une faible partie du champ diffusé pénètre dans le cœur de la fibre lorsqu'elle est utilisée en mode collection.

Un autre type de sonde diélectrique a fait l'objet de plusieurs études, c'est celui des sondes pyramidales en SiN utilisées en AFM. Elles ont l'avantage d'être transparentes dans le visible et jusqu'à 290 nm dans le proche UV, d'avoir un haut indice de réfraction ($n = 2$), de présenter une extrémité de petite taille (typiquement 20 à 50 nm), d'être peu fragiles, d'être solidaires d'un bras de levier permettant leur utilisation avec un asservissement AFM en mode contact, donc favorable à l'obtention d'une bonne résolution, et finalement d'être disponibles commercialement. Ces sondes ont été utilisées par différents auteurs [238,254,255] comme sondes diffusantes. N. van Hulst & al. [254] proposa une configuration en mode réflexion utilisant la sonde à la fois comme illuminateur et comme collecteur du signal champ proche (fig. 7.23). L'illumination de l'objet est réalisée par l'extrémité de la sonde grâce à un faisceau laser focalisé à l'intérieur de celle-ci (pyramide creuse). La collection du signal champ proche se fait également par l'extrémité de la sonde jouant alors son rôle de particule diffusante. Pour augmenter le rapport signal sur bruit de la détection optique, un diaphragme placé devant le photodétecteur permet de sélectionner uniquement la partie du faisceau réfléchi issue du centre de la sonde, donc de son extrémité. Le mécanisme de conversion onde évanescente/onde homogène, donc de collection du signal champ proche dans ce type de sonde, présentant une structure complexe, a été étudié par M. Castagné & al. [256]. P. Adam & al. [257] proposent une

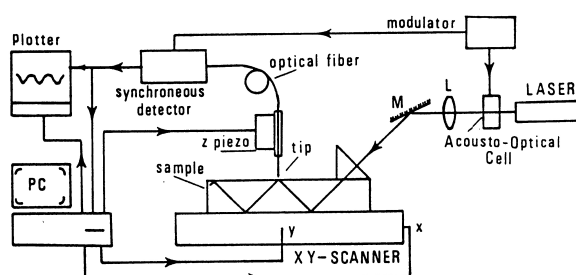


FIG. 7.21: Configuration STOM (Scanning Tunneling Optical Microscope) proposée par D. Courjon & al. [115].

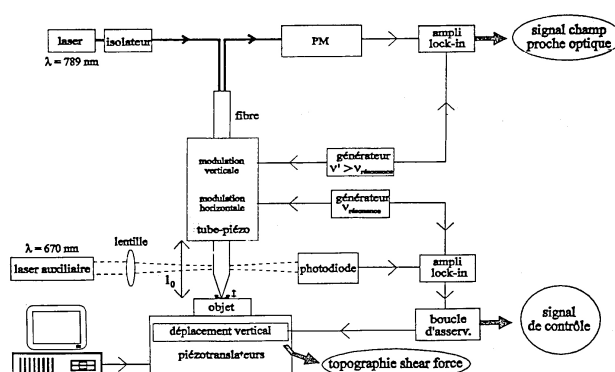


FIG. 7.22: SNOM à fibre optique effilée, non métallisée, utilisée simultanément en mode illuminateur et en mode collecteur développé par M. Spajer & al. [191, 253].

double configuration en transmission et en réflexion (fig. 7.24) où l'éclairage est respectivement réalisé, soit en incidence normale à travers l'échantillon en champ lointain par un objectif de microscope, soit au dessus de l'échantillon (donc en réflexion) pour deux angles d'incidence possibles, par une fibre optique couplée à une lentille à gradient d'indice ou par un objectif de microscope. La sonde joue le rôle d'un objet diffusant collectant le signal champ proche qui est envoyé vers un photomultiplicateur à travers une fibre optique placée à la verticale de la sonde. Cette configuration très polyvalente a permis de travailler sur l'influence sur le signal champ proche de différents paramètres optiques tels que l'angle d'incidence, l'angle de détection et la polarisation.

7.2.3.3 Sondes diffusantes semi-conductrices ou métalliques (sondes AFM et STM)

Les différents résultats obtenus avec les sondes diélectriques diffusantes ont montré que les meilleures résolutions produites étaient rarement supérieures à 20 nm. Dans l'espoir d'améliorer la résolution de la microscopie optique en champ proche, d'autres techniques se sont développées. Une technique très prometteuse, mettant toutefois en œuvre une expérimentation lourde et délicate, concerne l'utilisation comme particule diffusante d'une molécule fluorescente déposée en extrémité de sonde diélectrique qu'on éclaire dans sa bande d'absorption [258–260]. L'imagerie en champ proche d'un échantillon à proximité de la mo-

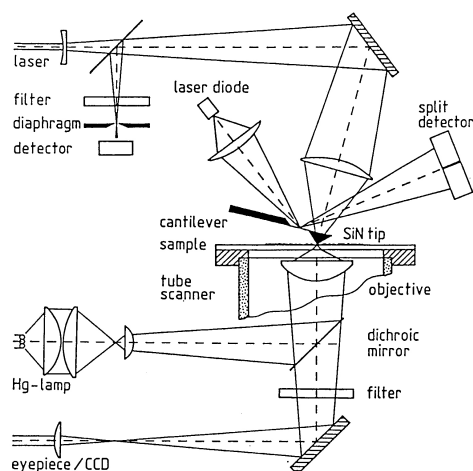


FIG. 7.23: *SNOM sans ouverture en mode réflexion utilisant une sonde pyramidale en SiN développé par N. V. Hulst & al. [254].*

lécule se fera à travers les modifications des caractéristiques de fluorescence (intensité émise, durée de vie de fluorescence, spectre de fluorescence) de la molécule dues à la présence de l'échantillon. Les avantages considérables de cette technique sont l'utilisation d'une sonde de taille moléculaire, ainsi que la connaissance parfaite des caractéristiques de l'émetteur (champ d'un dipôle). Très peu d'études sont entreprises actuellement avec cette technique et des résultats significatifs ne semblent pas à ce jour avoir encore été obtenus.

Une autre configuration de **SNOM** très prometteuse a été proposée en 1988 par C. Boccara [261] et en 1990 par K. Wickramasinghe [262]. Cette configuration repose surtout sur l'utilisation de sondes opaques telles que celles qui sont utilisées en **AFM** et en **STM** et qui sont généralement semi-conductrices (*Si* : silicium) et métalliques (*W* : tungstène), dont l'extrémité joue le rôle d'une nano-particule diffusante. Ces sondes présentent des avantages leur conférant un fort potentiel dans les expérimentations de **SNOM**. Parmi ces avantages, citons les principaux :

- la plupart des sondes sont disponibles commercialement. Dans le cas des sondes métalliques, le tungstène souvent utilisé, est facilement façonnable par électrochimie (effilement de l'extrémité);
- une large variété de sondes, en terme de géométrie, est disponible (conique, tétraédrale, hyperbolique, ...);
- ce type de sonde peut jouer le double rôle de nanosource et de nanodétecteur. Nous verrons que dans le cas des sondes métalliques, la possibilité d'avoir un effet d'exaltation du champ électromagnétique par effet de pointe en polarisation *p*, peut conférer à ces sondes un rôle de nanosource ;
- possibilité d'utiliser comme système d'asservissement de la distance entre la sonde et l'échantillon, l'**AFM** ou le **STM** avec les avantages qu'ils procurent par rapport à un asservissement optique (voir § 7.2.2);
- sondes en général de taille très petite donc haute résolution espérée, le diamètre de l'extrémité des sondes semi-conductrices ou métalliques peut facilement atteindre 10 nm, voire moins ;

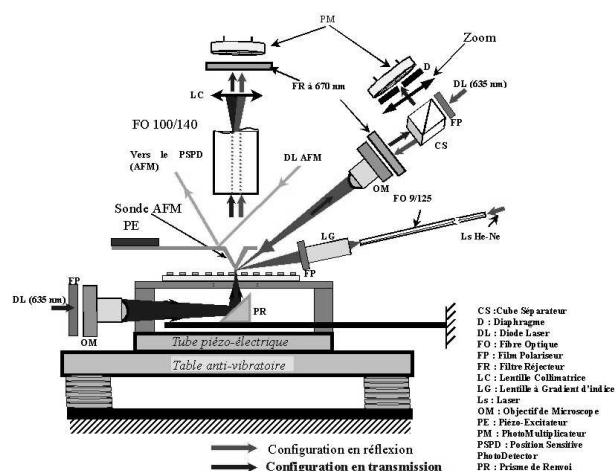


FIG. 7.24: SNOM sans ouverture (sonde pyramidale en SiN) en double mode transmission et réflexion développé par P. Adam & al. [257].

- domaine d'étude spectrale large (une fibre optique posera des problèmes de transmission optique ou de mise en forme de son extrémité par exemple dans l'infra-rouge moyen où de nombreuses applications sont intéressantes) ;
- phénomènes thermiques minimisés (pas de problème de dégradation de la couche métallique d'une fibre optique métallisée quand elle est soumise à une densité d'énergie trop importante) ;
- l'illumination de l'échantillon et la détection du signal optique étant assurées en champ lointain, leur direction pourra facilement varier, l'état de polarisation des composants optiques assurant ces deux fonctions pourra être mieux contrôlé.

La figure 7.25 illustre schématiquement le principe de ce type de configuration en montrant que l'éclairage comme la détection peut se faire en transmission ou en réflexion.

Le fait, dans cette technique, d'éclairer classiquement l'échantillon en champ lointain peut poser un certain nombre de problèmes. En effet, pour minimiser les sources de lumière parasite et donc pour maximiser le rapport signal sur bruit d'un microscope utilisant de telles pointes, il sera nécessaire de réaliser un éclairage très focalisé, un spot de focalisation de quelques microns de diamètre peut être typiquement obtenu. Nous savons que dans un tel plan de focalisation, l'état de polarisation de l'éclairage sera mal défini. Un moyen de s'affranchir le plus possible de la lumière parasite (essentiellement la partie spéculaire) due à la non localité de l'éclairage est de réaliser un éclairage en réflexion totale interne, qui toutefois, sera limité à l'étude d'échantillons transparents ou semi-transparentes. Dans un cas plus général, la solution proposée consiste à faire vibrer verticalement la sonde à une fréquence f permettant ainsi la modulation du champ qu'elle diffuse (fig. 7.26). En effet, la lumière parasite diffusée par les parties de la sonde autres que son extrémité (cantilever, corps de la sonde : les flans du cône), est moins sensible à la vibration que ne l'est l'extrémité en interaction avec le champ évanescent. Le signal optique de fréquence f est alors extrait de l'intégralité du signal, détecté en champ lointain, par détection synchrone à cette même fréquence. La figure 7.26 illustre schématiquement l'effet de la vibration de la sonde. En position basse de la vibration, la sonde perturbe fortement le champ proche de l'échantillon, alors qu'en position haute de la vibration (quelques dizaines de nanomètres), l'interaction sonde/échantillon est beaucoup plus faible. Le signal champ proche, entre ces deux positions, varie de manière importante alors que l'intensité de la

composante champ lointain varie peu au cours de la vibration. Une détection synchrone permet de filtrer la composante continue du signal champ lointain.

Une autre possibilité, récemment proposée [263], pour filtrer le signal provenant de l'extrémité de la sonde en interaction avec l'échantillon, consiste à analyser à l'aide d'un polariseur le champ détecté par la sonde pour éliminer les éventuelles contributions des sources progressives au signal champ proche. Cette

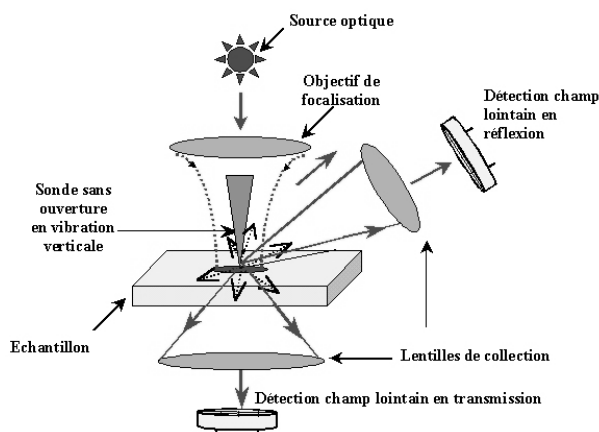


FIG. 7.25: Principe du SNOM sans ouverture dans le cas d'un éclairage en réflexion et en incidence normale. Deux modes de détection possibles sont représentés : détection en réflexion et détection en transmission.

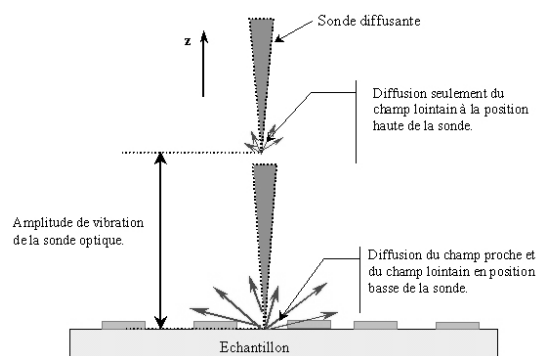


FIG. 7.26: Principe de la détection du champ proche optique par une sonde sans ouverture en mode vibrant.

technique de SNOM à sonde opaque fait actuellement l'objet d'un certain nombre de travaux théoriques [6, 264, 265] permettant de mieux comprendre les mécanismes de contraste intervenant dans la formation des images champ proche. Ces études ont montré que dans le SNOM sans ouverture la sonde a non seulement le rôle de nanodétecteur (particule diffusante), mais également le rôle de nanosource lorsqu'elle est éclairée en polarisation p . En effet, dans ce cas, la possibilité d'exalter le champ électromagnétique incident par effet de pointe peut permettre d'augmenter considérablement, localement sous la sonde, l'intensité de l'éclairage, d'où ce rôle de nanosource. La théorie [266, 267] prévoit des augmentations d'intensité de l'ordre d'un

facteur 1000 à 3000 pour une pointe métallique (or), ces augmentations étant beaucoup plus faibles pour des pointes diélectriques et semiconductrices. Cet effet a déjà été confirmé expérimentalement et utilisé dans plusieurs applications [268–270].

Pour illustrer le SNOM à sondes opaques, nous proposons de décrire différents montages expérimentaux s'appuyant sur des configurations en transmission, ou en réflexion, sur des éclairages classiques mais également en réflexion totale interne.

Dans la configuration présentée en 1994 [44] une sonde en silicium (extrémité environ 5 nm) est utilisée, son approche est assurée par un AFM fonctionnant en mode non contact, assurant ainsi à la sonde une vibration verticale d'amplitude quelques nanomètres (6 à 10 nm). La figure 7.27 montre schématiquement le principe de la détection interférométrique utilisée. Un objectif de Nomarski assure la focalisation de deux spots laser sur la surface de l'échantillon, l'un servant de spot de référence non perturbé par la sonde et l'autre de spot de mesure perturbé par la sonde. Le champ électrique total recueilli et issu du spot de mesure est la somme du champ E_r qui représente le champ réfléchi par la surface de l'échantillon et du champ électrique E_s issu de la perturbation par la sonde des ondes évanescentes créées au voisinage de l'échantillon. L'interférence de ce champ total avec le champ de référence E_r réfléchi par la surface et issu du spot de référence permet d'extraire le champ E_s diffusé par la sonde. Les premiers résultats, bien

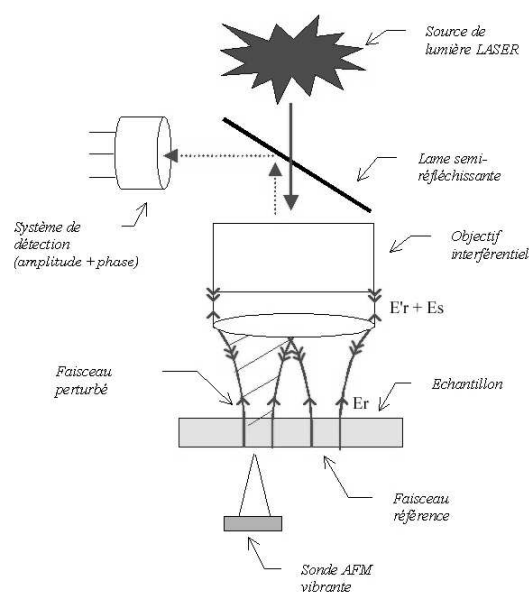


FIG. 7.27: SNOM à sonde diffusante en mode transmission avec détection interférométrique, développé par H. Wickramasinghe & al. [44].

que contestés [271] quant à la résolution annoncée (quelques nanomètres), confirment le fort potentiel de la configuration de SNOM à sonde sans ouverture et sa capacité à atteindre probablement de hautes résolutions.

L'année suivante, R. Bachelot & al. [272] proposent une configuration en réflexion du SNOM sans ouverture utilisant une fine pointe métallique en tungstène comme sonde diffusante (fig. 7.28). L'échantillon est éclairé par un objectif à forte ouverture numérique ($O.N. = 0,85$, grandissement $X 100$) en réflexion et en incidence verticale. La taille de la zone illuminée est évaluée à un micron. La sonde métallique, qui vibre verticalement avec une amplitude de 100 nm, est positionnée au dessus de la tache de focalisation. La distance sonde/échantillon est contrôlée par le mode contact-intermittent d'un AFM. La lumière diffusée

par la sonde est ensuite collectée par le même objectif utilisé pour l'éclairage de l'échantillon. Finalement, un cube séparateur dirige la lumière collectée vers une photodiode derrière laquelle une détection synchrone extrait le signal utile à la fréquence de vibration de la sonde. La meilleure résolution atteinte par ce microscope dans le visible est de 15 nm , elle semble être de l'ordre de la taille de la sonde. Ce même microscope utilisé dans l'infrarouge ($10,6\text{ }\mu\text{m}$) a donné une résolution de 20 nm ($\lambda/600$) [273]. Y. Inouye

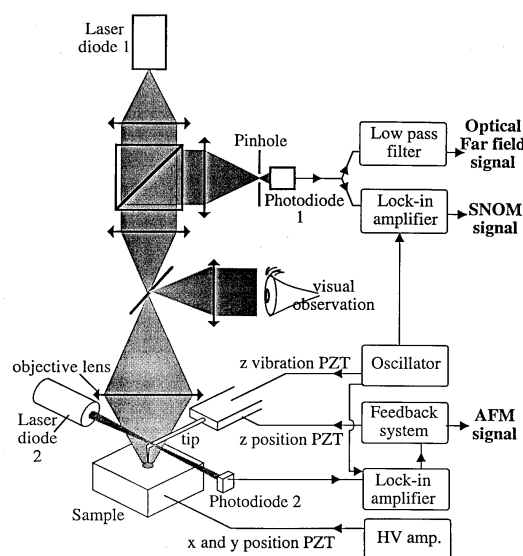


FIG. 7.28: Schéma d'un SNOM à sonde métallique en mode réflexion, développé par R. Bachelot & al. [272].

et S. Kawata [45] ont mis au point un SNOM à sonde sans ouverture (fig. 7.29) utilisant une pointe en or animée d'une vibration verticale de quelques nanomètres d'amplitude. Cette sonde a été utilisée pour la détection de l'onde évanescente de Fresnel dans une configuration d'éclairage en réflexion totale interne. Le contrôle de la distance pointe/échantillon est réalisée par STM. Ils ont montré que l'efficacité de diffusion d'une pointe en or ($n = 0,608$ et $k = 2,12$ à $\lambda = 0,67\text{ }\mu\text{m}$) était environ 30 fois supérieure à celle d'une pointe en verre ($n = 1,5$). Ces auteurs [274] ont également développé un microscope optique en champ proche utilisant la pression de radiation exercée par des faisceaux lumineux pour déplacer une micro-bille en polystyrène jouant le rôle d'un centre diffuseur.

Celle-ci est déplacée par un faisceau laser (Nd-YAG) focalisé par un objectif de microscope. La résolution de ce microscope (quelques centaines de nanomètres) reste faible, ses avantages reposent sur la possibilité de mouvoir la sonde en milieu liquide dans les trois dimensions et sur l'absence d'un levier permettant une meilleure sélection spatiale du champ diffusé. Notons enfin qu'une autre version de ce microscope [275] a été développée en utilisant une micro-bille métallique en or de 40 nm de diamètre.

H. Wöhlert & al. proposent une configuration (fig. 7.30) en transmission associant un AFM à un microscope optique inversé pour l'étude d'effets magnéto-optiques [276]. L'échantillon est éclairé en transmission par un objectif de microscope. La sonde en silicium d'un AFM utilisé en mode vibrant joue le rôle d'un nano-objet diffusant. Le signal champ proche recueilli dans la même direction que l'éclairage est dirigé par un cube séparateur vers un photomultiplicateur. Le SNOM à sonde opaque et plus principalement à sonde métallique a été utilisé dans des configurations à éclairage en réflexion totale pour imager une surface métallique par perturbation de plasmons de surface. M. Specht & al. [277] en 1992 (fig. 7.31) utilisent une sonde métallique (type sonde STM) pour perturber des plasmons de surface au dessus d'un

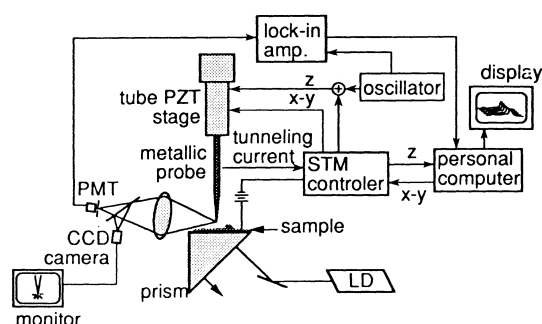


FIG. 7.29: SNOM à sonde diffusante à éclairage à réflexion totale, développé par S. Kawata & al. [45].

film métallique d'argent. Ce système couplé à un asservissement de type STM atteint, selon les auteurs, une résolution latérale de 10 nm . En utilisant un principe complémentaire mais similaire, U. Fischer et D. Pohl [166] avaient déjà obtenu en 1988 une résolution d'une centaine de nanomètres. Dans leur configuration, les plasmons sont excités à la surface d'une nano-sphère de polystyrène déposée sur la surface d'une lamelle en verre, préalablement recouverte d'un film d'or, utilisée comme sonde locale. L'échantillon perturbant les plasmons, on détecte les modifications du signal de la réflexion totale sur la sonde. Bien qu'ayant l'originalité de travailler en réflexion, cette configuration, vue la géométrie complexe de la sonde, n'a pas permis de couplage avec un AFM ou un STM.

Citons la configuration proposée par T. Silva et S. Schultz en 1994 [278] qui utilisèrent comme sonde une petite particule d'argent déposée sur un substrat excitée à sa fréquence de résonance plasmon qui leur a permis d'imager des domaines magnétiques sub-microniques avec une résolution de 100 nm .

La figure 7.32 montre une configuration en transmission développée par P. Adam & al. (unpubli) qui a permis de mettre en évidence des plasmons localisés sur des nano-particules sphériques d'or de 40 nm de diamètre. La sonde utilisée est une sonde AFM conique en silicium. L'AFM fonctionne en mode vibrant.

7.3 Conclusion

Nous avons présenté un état de l'art des deux principales familles de configurations expérimentales, développées en microscopie optique en champ proche, en utilisant une classification s'appuyant essentiellement sur le type de sonde utilisée : SNOM à sonde à ouverture optique et SNOM à sonde sans ouverture optique ou encore appelée sonde diffusante. Ne pouvant passer en revue toutes les architectures expérimentales développées à ce jour, nous avons fait le choix de présenter celles illustrant le mieux possible les deux grandes familles de SNOM ainsi que les principales applications associées. Le choix d'une configuration expérimentale en microscopie optique en champ proche dépend de très nombreux paramètres, deux d'entre eux et certainement les plus importants étant l'échantillon que l'on souhaite étudier et le type de mesure que l'on souhaite réaliser. Les caractéristiques optiques telles que la réflectance et la transmittance de l'échantillon concerné, la nature du matériau le constituant (diélectrique, semi-conducteur, métal,...) permettent de définir dans quel mode expérimental (réflexion ou transmission) le système doit travailler ainsi que le type de système de régulation de la distance sonde/échantillon et par conséquent le type de sonde à utiliser. Les différents avantages et inconvénients des deux grandes familles de sondes qui ont été exposées dans cette partie, seront évidemment à prendre en compte dans ce choix. D'autres paramètres, comme par exemple le domaine spectral d'étude, la tenue de l'échantillon au flux laser, etc., pourront également conditionner l'architecture définitive à mettre en œuvre. Il n'y a donc pas de « règles générales » dictant le choix d'une configuration de SNOM. Toutefois, nous constatons actuellement que de plus en plus d'études du domaine de la microscopie optique en champ proche s'intéressent à des configurations utilisant des sondes sans ouverture et plus principalement des sondes métalliques et semi-conductrices. Les avantages qu'apporte cette

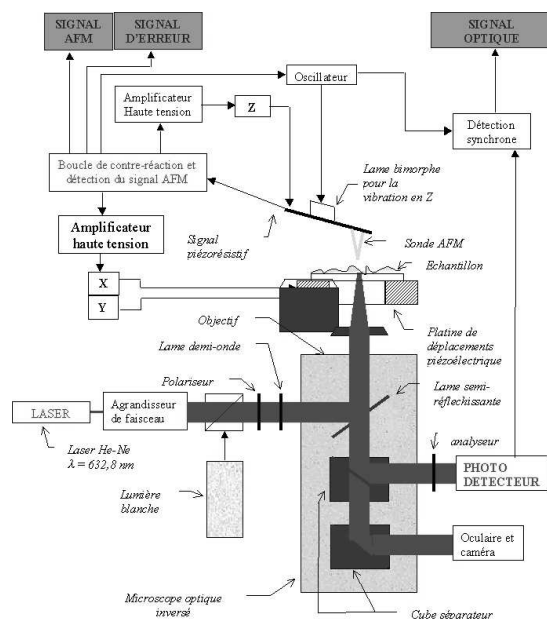


FIG. 7.30: SNOM à sonde diffusante en mode transmission proposé par H. Wöhlke & al. [276] appliqué à l'étude des effets magnéto-optiques.

famille de sondes semblent intéressants pour de nombreuses applications même si actuellement l'interprétation des résultats, associés à ce type de configuration, semble plus complexe. Les nombreux dispositifs existants à ce jour et qui font l'objet d'études de plus en plus diverses, indépendamment du type de configuration sur lequel ils s'appuient, soulèvent encore de nombreuses interrogations quant à la compréhension des mécanismes physiques qui sont à l'origine des contrastes dans les images obtenues. Une avancée significative des nombreux travaux théoriques et de modélisation réalisés dans ce domaine, dont une partie est présentée dans cet ouvrage, permet d'apporter des réponses de plus en plus crédibles à ces interrogations. Si d'un point de vue expérimental, de nombreuses applications sont actuellement à l'étude, il semble indispensable, qu'en parallèle à ces applications, les expérimentateurs travaillent toujours de pied ferme sur la compréhension des phénomènes physiques en étroite collaboration avec les théoriciens pour affiner le contenu scientifique de ces réponses. Nous constatons aujourd'hui que cette démarche est fructueuse car les résultats expérimentaux et théoriques présentés dans la littérature scientifique sont de plus en plus en adéquation.

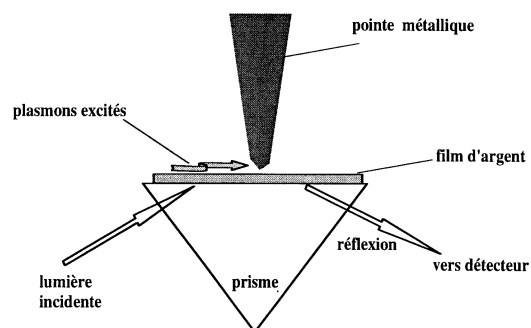


FIG. 7.31: *SNOM à sonde métallique à éclairage en réflexion totale, appliqué à l'étude des plasmons de surface, proposé par M. Specht & al. [277].*

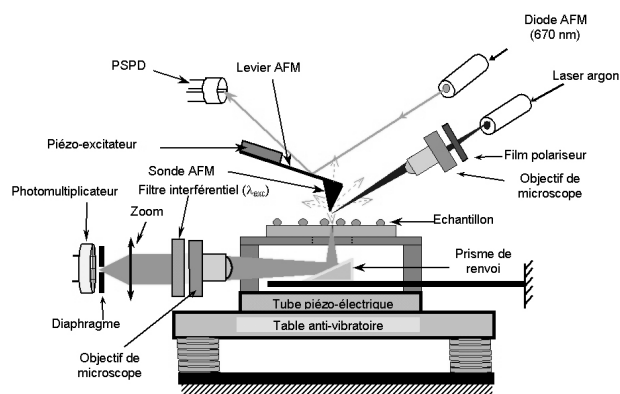


FIG. 7.32: *SNOM à sonde diffuseuse en silicium en mode transmission appliqué à l'étude de nanoparticules métalliques développé par P. Adam & al.*

Chapitre 8

Les sondes optiques en champ proche

Sommaire

8.1 Généralités sur les sondes	147
8.1.1 Aperçu théorique	148
8.1.2 Métallisation et post-usinage	150
8.1.3 Sondes fluorescentes	151
8.1.4 Caractérisation des sondes	152
8.2 Étirage séquentiel	153
8.2.1 L'étirage séquentiel à chaud	154
8.2.2 Attaque chimique en complément	156
8.2.3 Conclusion	159
8.3 Attaque chimique	161
8.3.1 Attaque « simple » en une étape	161
8.3.2 Attaque en plusieurs étapes	162
8.3.3 Attaque avec gaine	162
8.3.4 Caractérisation des pointes	163
8.3.5 Conclusion sur l'attaque chimique	163
8.4 Pointes microlevier sur Si et composés III – V	164
8.4.1 Le silicium	165
8.4.2 Matériaux III – V : gravure humide de l'InP et du GaAs	167
8.4.3 Profils obtenus	168
8.4.4 Dispositifs actifs	168
8.5 Sondes en tungstène	168
8.5.1 Fabrication et installation	169
8.5.2 Utilisation en AFM	172
8.5.3 Performances en SNOM	174
8.5.4 Conclusion	175

8.1 Généralités sur les sondes

Les sondes optiques utilisées pour la microscopie en champ proche doivent satisfaire à plusieurs exigences :

- optique : compromis entre le confinement de la lumière nécessaire à la résolution souhaitée, et la quantité de signal détecté ; adéquation du matériau au domaine spectral traité (absorption faible) ; réponse en polarisation ;
- mécanique : souplesse pour éviter la détérioration, finesse pour la résolution topographique ;
- thermique : la puissance lumineuse véhiculée par les sondes métallisées doit être limitée à une dizaine de mW pour éviter la destruction de la couche métallique ;

- chimique : sondes adaptées aux milieux biologiques.

Une abondante bibliographie concerne la fabrication et l'optimisation des sondes considérées comme guide d'onde, métallisé et terminé par une nano-ouverture, ou purement diélectrique : le plus souvent le trajet lumineux emprunte, au moins sur quelques microns, un guide conique (ou pyramidal) qui peut être l'extrémité d'une fibre amincie (voir § 8.2 et § 8.3) ou une pointe sur microlevier (voir § 8.4). Quel que soit le procédé d'usinage retenu pour son extrémité, la fibre optique présente, par rapport au micro-levier, l'inconvénient de la rigidité. Les dispositifs de « shear-force » utilisant un diapason ont toutefois montré leur fiabilité. Ils peuvent être intégrés sous l'objectif à longue frontale d'un microscope classique en courbant la fibre. Mais la fibre peut être transformée en micro-levier par coubure à chaud [279], ce qui permet d'utiliser la détection d'un AFM et rend la sonde plus facilement utilisable en réflexion. L'élément clé du microscope réside toujours dans les derniers microns de la pointe. D'autres sondes de type « antenne » exploitent le confinement et la diffraction au voisinage d'une pointe métallique non guidante (voir § 8.5), ainsi que les effets plasmons, ou encore la fluorescence de molécules greffées. Le type de sonde choisie dépend étroitement de l'application et de la configuration.

8.1.1 Aperçu théorique

Une première description qualitative des sondes peut être faite en utilisant le modèle des guides d'onde cylindriques [280], l'extrémité de la sonde étant assimilée à un empilement de tubes élémentaires. Elle permet d'évaluer leur résolution en émission :

- le mode fondamental d'un guide diélectrique n'a pas de coupure mais il existe un diamètre du guide qui optimise le confinement du mode propagé [281]. Pour un guide de silice dans l'air, ce confinement a un rayon $r_c = 0.2\lambda$;
- la résolution est améliorée en métallisant le guide, mais le mode TE_{11} est coupé pour une valeur du rayon $r_c = u\lambda/2\pi n$ ($u = 1.841$ pour un conducteur parfait), en deçà de laquelle le mode devient évanescant, avec une absorption $\beta = i(u^2/a^2 - k^2)^{1/2}$. Ceci permet d'évaluer l'atténuation dans une terminaison effilée. La figure 8.1 montre toutefois les limites de cette évaluation en la comparant avec une méthode de discrétisation.

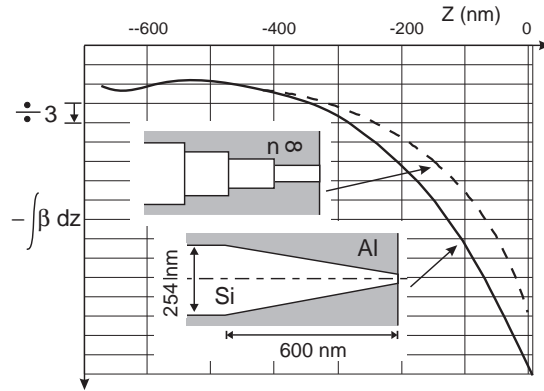


FIG. 8.1: Atténuation de $|E|^2$ à l'extrémité d'une sonde conique métallisée : a) d'après le modèle des guides cylindriques, b) d'après la méthode MMP [282].

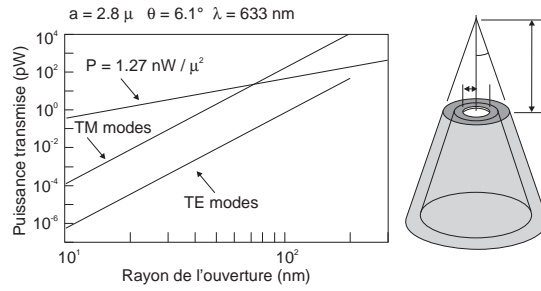


FIG. 8.2: Collection d'une sonde conique métallisée en fonction de l'ouverture, d'après [283].

Dans les deux cas, l'utilisation d'un matériau de fort indice favorise le confinement, ce qui est indispensable pour les grandes longueurs d'onde (infra-rouge) : c'est l'avantage du silicium ($n = 3.5$ dans le visible, 3.9 dans l'infrarouge, au lieu de 1.5 pour le verre). Dans le cas des sondes métallisées, cette description peut être affinée par le modèle des guides coniques [283, 284] (fig. 8.2).

Les modèles englobant toutes combinaisons diélectrique/métal et toutes formes de sonde doivent faire appel à des méthodes numériques basées sur un maillage de l'objet : soit la méthode auto-cohérente des *fonctions de Green* (voir chapitre 4 et références [122, 285–288]), soit la méthode des multiple-multipoles (fig. 8.1) [282, 289], soit la *FDTD* [290]. Elles cherchent à définir la qualité du confinement électromagnétique au voisinage de l'extrémité, le champ diffracté entrant dans l'optique de collection (objectif de grande ouverture ou fibre optique), et enfin la perturbation du champ par la présence de l'objet étudié. Etant donnée l'importance des moyens de calcul nécessaires à une étude 3-D, le problème a souvent été abordé en 2-D (fig. 8.3).

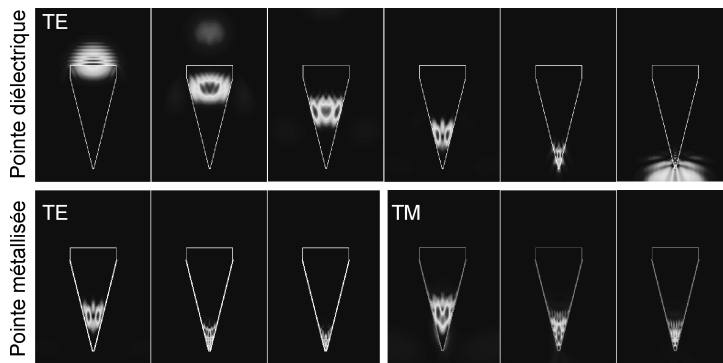


FIG. 8.3: Modèle 2D pour la propagation d'une impulsion lumineuse dans une pointe conique : cartographie du champ dans un dièdre, d'après [290].

Si la fabrication de nano-ouvertures « propres » reste d'un grand intérêt, une pointe dont l'extrémité sphérique, est semi-métallisée constitue une sonde généralement plus performante. Au lieu de présenter deux maxima sur le bord de l'ouverture (résultat connu depuis les travaux de H. Bethe [41]), le champ est confiné selon une tache circulaire. L. Novotny & al. [291] ont montré que pour un rayon de courbure de 10 nm et une couche d'aluminium de 3 ou 5 nm à l'extrémité, la taille de la tache est respectivement de l'ordre de 22 ou 30 nm quel que soit le 1/2 angle au sommet jusqu'à 50°.

Un autre paramètre important est la dépendance du rendement avec l'angle du cône : les mêmes auteurs ont montré qu'il varie dans les proportions importantes suivantes [291] :

1/2 angle	44°	18°	11.3°
rendement	10 ⁻⁴	10 ⁻⁸	10 ⁻¹²

On aura donc intérêt à travailler avec des sondes très ouvertes (45°) si la topographie de l'objet le permet, pour des applications en transmission ou en réflexion. Par contre, la configuration STOM/PSTM conduira à restreindre l'angle de la sonde pour optimiser la résolution [292].

Un autre intérêt des sondes semi-métallisées est la génération de plasmons au voisinage de l'extrémité : elle permet, pour un métal et une longueur d'onde particuliers, de multiplier $|E|^2$ par un facteur atteignant 5.10^4 (Ag à 380 nm). De telles sondes (« plasmon probe ») ont été réalisées, moyennant certaines précautions quant à l'adhérence et à l'homogénéité du dépôt : une équipe japonaise [293] a utilisé une pointe (angle 20°, rayon de courbure 10 nm) recouverte de 30 à 60 nm d'or, mais dans la configuration STOM/PSTM. Le signal est multiplié par 6 par rapport à la fibre nue, l'exaltation de l'intensité $|E|^2$ étant évaluée à 100 – 200.

Les méthodes évoquées traitent efficacement le problème de la propagation dans les derniers microns de la sonde. Dans le cas des fibres étirées, il est difficile, compte tenu de l'espace mémoire demandé par les calculs, de traiter globalement la propagation dans tout le *taper*, long de quelques centaines de microns, qui précède la pointe. Cette première étape de la propagation peut faire appel à des méthodes plus classiques telles que

- la *BPM* [294], dans la partie où le faisceau n'interagit pas avec la paroi de la pointe,
- l'approche géométrique fondée sur la réflexion des rayons par la paroi métallisée [246] : elle permet d'analyser qualitativement l'efficacité du *taper* et son comportement thermique, notamment la position des points chauds. Cette approche a dégagé l'idée d'une forme optimale obtenue par rotation d'un arc de parabole [295].

8.1.2 Métallisation et post-usinage

Le dépôt métallique sur les fibres amincies est généralement réalisé par évaporation thermique sous vide (effet Joule ou canon à électron), plus rarement par pulvérisation cathodique (« sputtering »). La plupart des métaux peuvent être utilisés (Al, Ag, Au, Cr, Pt, Ti, etc.) mais l'aluminium est souvent choisi pour son coefficient d'absorption élevé. L'épaisseur assurant une opacité totale est de l'ordre de 100 nm. L'ouverture dans la couche métallique se fait par ombrage, en inclinant la fibre à environ 75° par rapport au flux incident. Il est admis que l'obtention d'une ouverture bien définie suppose que l'extrémité de la sonde comporte un méplat. Le dépôt doit éviter la formation de grains. D'après [296], il faut pour cela :

- un vide inférieur à 5.10^{-6} bar (il faut éliminer l'oxygène, ainsi que la vapeur d'eau),
- une vitesse d'évaporation aussi grande que possible,
- maintenir le substrat aussi froid que possible, tout en s'approchant à 15 ou 20 mm de la source,
- une grande propreté du substrat : éviter le dépôt de particules par adhérence électrostatique, donc supprimer tout délai entre étirage et dépôt. Le nettoyage (solvants, acides, ultrasons) est rarement très efficace. Le plus important est de bien enlever les résidus de gaine plastique.

L'évaporation traditionnelle à l'aide d'un filament en double hélice est préférée au canon à électron. La vitesse de dépôt choisie est 25 nm/s. D'autres équipes [297] utilisent néanmoins avec succès l'évaporation plus lente par canon à électron (2 à 5 nm/s).

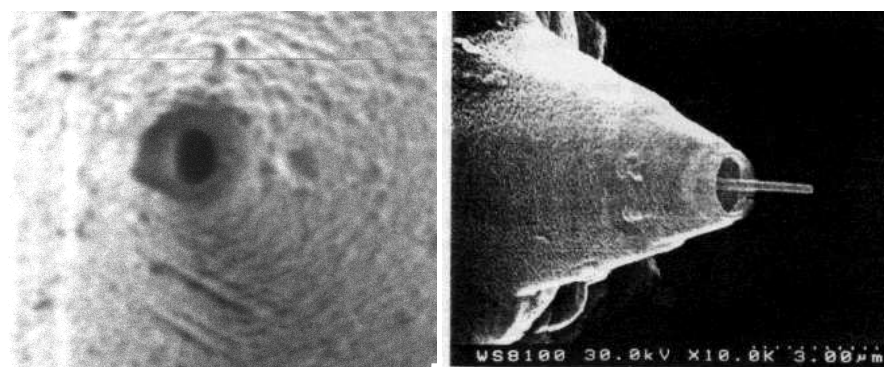
Au lieu d'utiliser l'ombrage lors de l'évaporation, deux méthodes chimiques permettent de réaliser l'ouverture voulue à l'extrémité d'une pointe complètement recouverte de métal :

- la lithographie [298] : la pointe métallisée est recouverte d'une résine photosensible, puis son extrémité irradiée par une onde évanescence. Après développement, l'ouverture pratiquée dans la résine permet d'attaquer très localement la couche de métal,

- l'électrolyte solide [299] : la pointe recouverte d'argent est mise à un potentiel positif au contact d'une solution électrolytique solide de sel d'argent. Les ions Ag^+ migrent à travers la solution vers l'électrode, ce qui découvre progressivement l'extrémité de la pointe. La formation de l'ouverture peut être contrôlée par le passage de la lumière.

Usinage par faisceau ionique focalisé (FIB)

L'usinage par faisceau ionique focalisé (« Focused Ion Beam » ou FIB), apparu récemment, constitue un complément intéressant aux méthodes précédentes. L'appareil comporte une source d'ions gallium, accélérés et focalisés par une série d'optiques électrostatiques. Le choc des ions sur l'objet produit une usure de la surface, et les électrons libérés permettent aussi une imagerie mettant en évidence des contrastes chimiques. Ses performances atteignent quelques nanomètres en imagerie, quelques dizaines de nanomètres en gravure. Des ouvertures de grande qualité ont ainsi été réalisées en tronçonnant avec précision l'extrémité d'une pointe métallisée [300] (fig. 8.4). Au delà de cette procédure de retouche, le FIB permet, en associant usinage et dépôt métallique local, d'élaborer des formes de sonde plus sophistiquées, telles que des sondes coaxiales, utilisables en infrarouge [301] (fig. 8.4).



(a) Ouverture réalisée sur une pointe métallisée (image LOPMD-IMFC).

(b) Sonde coaxiale réalisée par dépôt métallique sous FIB [301].

FIG. 8.4: Sondes réalisées par FIB.

8.1.3 Sondes fluorescentes

Une limite inférieure d'une dizaine de nanomètres dans la dimension des nano-ouvertures est imposée par la profondeur de l'effet de peau des métaux. Des nanosources de taille inférieure sont réalisables en mettant à profit la fluorescence de nanoparticules, de gouttelettes, voire de molécules greffées à l'extrémité de la sonde, la lumière excitatrice étant éliminée par filtrage chromatique. Les premiers essais sont dus à A. Lewis & *al.* [302], qui utilisaient une micropipette remplie d'un polymère coloré. Quelques exemples plus récents peuvent être cités :

- sondes polymères sur microleviers : leur avantage est de pouvoir être greffées plus facilement avec des dopants fluorescents [303],
- greffage de silicium poreux à l'extrémité d'une sonde, de façon à constituer une nanosource [304],
- les travaux de V. Sandoghbar & *al.* [305] sur les sondes actives visent à fixer à l'extrémité de la sonde une goutte de polymère dopé de dimension inférieure à 50 nm, ou encore une molécule fluorescente unique (terrylène), notamment pour les expériences à très basse température.

8.1.4 Caractérisation des sondes

8.1.4.1 Comportement optique

L'évaluation la plus sûre de la qualité optique d'une sonde, notamment leur résolution, est donnée par l'analyse des images d'objets tests dotés de structures suffisamment fines, par exemple des trous réalisés dans une couche métallique. Les particules ou molécules fluorescentes constituent des tests de résolution optique plus faciles à découpler de la topographie, notamment en réflexion.

La lithographie permet par ailleurs de réaliser une image de la répartition d'intensité lumineuse au voisinage de la pointe. L'avantage est de pouvoir effectuer aussitôt la lecture de cette tache élémentaire avec la sonde elle-même. La réponse dépend de la réaction du milieu photosensible : s'il s'agit d'une variation de transmittance ou de réflectance, elle ressemble à l'autocorrélation de la tache ; s'il s'agit d'une variation topographique, la réponse est plus complexe car elle dépend aussi de la forme de la pointe (cf. chapitre 16).

Il est souvent souhaitable d'évaluer partiellement les performances des sondes au cours du processus de fabrication, avant qu'elles ne soient implantées dans la tête du microscope. La première vérification nécessaire pour la mise au point de toute nouvelle méthode est le contrôle au microscope électronique de la forme de la pointe. Le microscope doit être utilisé au mieux de sa résolution (courte distance de travail) lorsqu'on veut visualiser la qualité d'une pointe métallisée (forme et symétrie de l'ouverture, granularité de la couche).

L'examen du faisceau émis par la sonde, avant toute prise d'image, s'il ne donne pas accès à la résolution, permet toutefois d'éliminer les sondes trop défectueuses. Il est généralement constitué, pour la sonde non métallisée, d'anneaux dont la symétrie nous renseigne sur la qualité de la pointe. G. Valaskovic & al. [296] utilisent l'immersion dans une suspension de microbilles pour évaluer la partie de la sonde réellement éclairée par l'onde guidée dans le *taper* : cette zone doit être aussi réduite que possible pour optimiser le rendement lumineux de la sonde.

Cette analyse peut être affinée en étudiant le halo diffracté par la sonde placée dans une configuration « *STOM inversé* », à proximité de la lentille demi-boule servant de support. Il faut étudier essentiellement la partie sur-critique du faisceau réfracté dans la lentille car elle participe à la haute résolution des images. Cette analyse est d'autant plus pertinente que l'indice de la lentille est élevé.

Plus simplement, dans ce type de configuration (STOM ou STOM inversé sur-critique), la courbe d'approche (c'est-à-dire la variation de type exponentielle du signal en fonction de la distance de la sonde à la surface de la lentille) donne une indication utile sur l'état de la pointe et son rendement.

Enfin, des mesures de la polarisation sur le faisceau émis par la sonde peuvent être reliées à l'anisotropie de la nano-ouverture pour une pointe métallisée. Elles sont délicates car elles supposent une maîtrise de la polarisation à l'entrée du *taper*.

8.1.4.2 Comportement thermique

Une des limites les plus sévères imposées au signal optique, lorsqu'on utilise une sonde émettrice métallisée, est imposée par l'absorption de la lumière par la couche métallique. Elle entraîne un échauffement important de la sonde au voisinage de l'extrémité. Les mesures effectuées à l'aide d'un micro-thermocouple [306] (fig. 8.5) indiquent une élévation de température locale de l'ordre de 200°C pour une puissance injectée de 6 mW. Elle détruit la couche lorsqu'elle atteint 400°C [307]. Une équipe a récemment proposé d'améliorer l'adhérence du métal et la résistance de la sonde, notamment aux faisceaux pulsés (typiquement 270 μ J/10 ns) en procédant à un dépôt de multi-couches Al-Ti [308]. Bien avant d'atteindre la destruction de la sonde, l'échauffement peut avoir un effet observable sur le signal optique lorsque la lumière, donc la température, est modulée à basse fréquence (c'est le cas lorsque l'on utilise un « hacheur » mécanique). Les dimensions de la sonde sont modulées, notamment sa longueur, ce qui peut perturber le signal topographique.

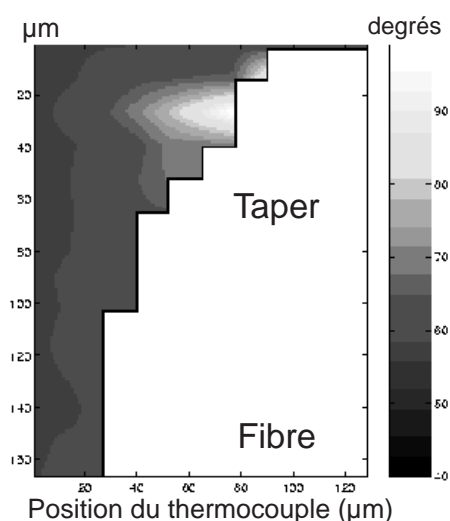


FIG. 8.5: Répartition de température au voisinage d'une sonde métallisée. (Résultats C. Bainier, D. Charraut).

8.2 Fabrication de pointes de fibre optique par étirage séquentiel à chaud

L'aminçissement d'une fibre optique par étirage à chaud est dérivé de celui développé pour les micropipettes de biologie [309]. Il consiste à chauffer localement, par absorption du rayonnement infrarouge ($10,6 \mu\text{m}$) d'un laser CO_2 , la fibre optique maintenue en tension sous l'action d'un poids. Au-delà d'une certaine température, l'aminçissement de la fibre intervient. Il s'apparente à l'écoulement d'un fluide visqueux. La formation de la pointe ultime se produit pendant le refroidissement, après que l'illumination par le laser CO_2 a été interrompue. Elle est quelquefois assistée par l'application d'une force de tension impulsionnelle supplémentaire.

La procédure la plus répandue ne comprend qu'une seule séquence de chauffage-refroidissement, ou un petit nombre de cycles. Un exemple typique de la morphologie des pointes que l'on obtient ainsi, est présenté sur la figure 8.6. La forme générale de ces pointes se décompose schématiquement en 3 zones [296] : un premier *taper* suivi d'un filament terminé par un second *taper*. Ce dernier (soit environ les 15 derniers microns) joue un grand rôle dans la transmission de la pointe, et une brève attaque chimique peut en modifier efficacement l'angle terminal [310]. Une pointe de morphologie conique, sans changement notable de courbure et de grand angle au sommet, semble en définitive la forme la plus favorable. Une telle pointe peut être fabriquée lorsque l'étirage à chaud comprend de multiples étapes successives de chauffage-refroidissement, les caractéristiques de chacune des étapes étant conditionnées par la mesure du résultat des étapes précédentes. Or la plupart des procédures d'élaboration ne permettent qu'un contrôle *a posteriori* de ces paramètres. Nous allons montrer qu'il est possible de contrôler *in situ* la formation de la pointe, par un processus rétroactif. Dans ce procédé, la pointe est préformée par un étirage séquentiel à chaud, puis sa dimension est définie par une attaque chimique spécifique de sa morphologie.

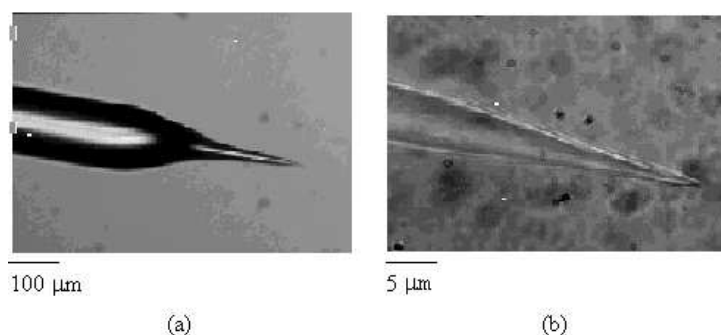


FIG. 8.6: Pointe de fibre optique amincie par une procédure d'étirage à chaud en une seule étape.

8.2.1 L'étirage séquentiel à chaud : un procédé rétroactif de formation d'une pointe de fibre optique.

8.2.1.1 Le dispositif

Le dispositif d'étirage séquentiel de fibre optique diffère peu d'un dispositif commercial usuel. Ses principales caractéristiques sont les suivantes. Une lentille positionne le faisceau du laser CO_2 sur la fibre optique en un spot de diamètre typique 2 mm (soit 20 fois le diamètre de la fibre). Le laser délivre des impulsions dont la durée est ajustée par une commande *TTL* de son alimentation. La fibre est maintenue par pincement entre deux rails qui couissent horizontalement sur des cages à billes. Les extrémités des rails sont reliées par un fil qui est guidé par des poulies et fixé à un poids libre. Ce poids détermine la force qui s'exerce pendant toute la procédure sur les deux rails pour maintenir la fibre optique en tension. Un microscope équipé d'une caméra permet de visualiser chaque étape de l'amincissement.

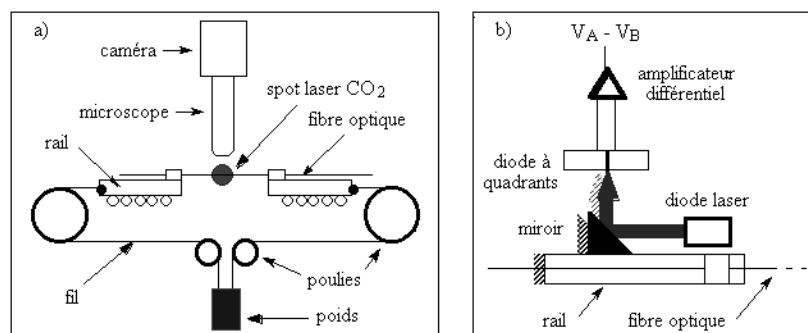


FIG. 8.7: a) Schéma du dispositif d'étirage séquentiel à chaud, b) Principe de mesure de l'éirement.

Si la pointe formée est de géométrie cônica, la mesure de l'éirement de la fibre est caractéristique de son état d'amincissement et permet un contrôle du processus. La figure 8.7 b illustre le principe de cette mesure. Un miroir est fixé sur un des rails coulissants. Il réfléchit perpendiculairement au rail, sur une photodiode à quadrants, le faisceau émis parallèlement au rail par une diode laser. Une chaîne d'amplification différentielle mesure $V = V_A - V_B$, un signal proportionnel à la différence de puissance lumineuse reçue par les quadrants A et B de la photodiode. La diode laser et la photodiode étant fixes, le signal V indique la position absolue du rail, sa variation ΔV et la dérivée de ΔV par rapport au temps fournissent respective-

ment le déplacement du rail et sa vitesse de déplacement qui correspondent à l'allongement et à la vitesse d'étirage de la fibre.

8.2.1.2 Principe et mode opératoire

L'étirage séquentiel consiste à chauffer la fibre optique par une série (typiquement une centaine) d'impulsions laser de durée variable τ_n . Chaque impulsion produit un étirage $\Delta\ell_n$ correspondant à la variation de signal ΔV_n . Entre deux impulsions, un délai est ménagé pour permettre le refroidissement de la fibre. La procédure se décompose en quatre phases. La phase 1 consiste à définir les conditions initiales de l'étirage. La phase 2 réalise un amincissement de la fibre par étapes constantes et assure une morphologie conique de la pointe. La phase 3 prépare avec précision le diamètre de la fibre pour la formation de la pointe. La phase 4 n'est constituée que d'une impulsion laser dont la durée assure la rupture de la fibre et la formation de la pointe.

Au cours de la phase 1, la durée des impulsions laser croît jusqu'à ce que l'étirage $\Delta\ell_i$ dépasse un certain seuil $\Delta\ell_I$. L'impulsion i termine alors la phase 1 et définit les conditions initiales de l'étirage. La durée τ_i de cette impulsion est choisie comme temps de référence τ_{ref} pour définir l'échelle des temps de l'ensemble du processus ; c'est la durée d'impulsion nécessaire pour étirer une fibre de diamètre D_1 ($= 125 \mu m$), de la longueur $\Delta\ell_I$ ($= 2,5 \mu m$) (les valeurs données dans ce paragraphe sont indicatives).

La phase 2 correspond à un régime d'amincissement régi par une "rétroaction". Le premier paramètre que l'on définit est la consigne ΔV_c qui correspond à la valeur $\Delta\ell_c$ ($= 2,5 \mu m$) de l'étirement que l'on souhaite maintenir constant pour toutes les impulsions. Au fur et à mesure que la fibre s'amincit, la durée de l'impulsion nécessaire pour obtenir une valeur fixée de l'étirage diminue (figure 8.8). La décroissance de

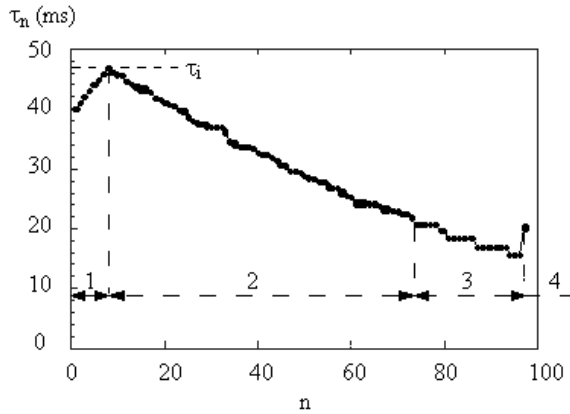


FIG. 8.8: Évolution de la durée des impulsions en fonction du numéro d'impulsion. Les 4 phases de la procédure d'étirage sont indiquées.

la durée des impulsions est contrôlée de manière itérative. Pour déterminer la durée de la n -ième impulsion du laser, on définit d'abord la durée dont l'écart à τ_{n-1} est identique à celui entre τ_{n-1} et τ_{n-2} :

$$\tau_{n-2} - \tau_{n-1} = \tau_{n-1} - \tau_n^0. \quad (8.1)$$

Ensuite, on détermine la véritable durée τ_n de la n -ième impulsion en ajoutant à τ_n^0 une correction qui tient compte, d'une part, de l'écart à la consigne mesuré lors de l'impulsion $n-1$ et, d'autre part, de la pente avec laquelle l'étirage (ou l'écart à la consigne) varie entre les impulsions $n-2$ et $n-1$:

$$\tau_n = \tau_n^0 + C_r \delta v_n = \tau_n^0 + \frac{C_r}{\Delta V_c} [(\Delta V_c - \Delta V_{n-1}) - (\Delta V_{n-1} - \Delta V_{n-2})]. \quad (8.2)$$

La valeur de la correction dépend du coefficient C_r . Ce coefficient joue le rôle d'un gain de rétroaction appliqué au signal d'erreur δv_n . Sa valeur est choisie pour maintenir le signal d'erreur le plus faible possible. Lorsque la durée de l'impulsion devient inférieure à $\alpha \tau_{ref}$, une fraction empiriquement choisie du temps de référence, la phase 2 se termine.

A ce stade, l'amincissement de la fibre a permis d'atteindre un diamètre D_2 ($= 25 \mu m$) par pas δD_2 ($= 1,5 \mu m$). Il est alors nécessaire de poursuivre le processus par pas plus petits, afin de préparer de façon précise, le diamètre de la fibre qui permettra la formation de l'extrémité de la pointe, avec les caractéristiques géométriques désirées. On définit pour cela la phase 3 où la durée des impulsions décroît par paliers dont les valeurs sont choisies de telle sorte que l'amincissement de la fibre à chaque impulsion soit inférieur à δD_3 ($= 0,5 \mu m$). Au cours de cette phase, ce n'est plus l'étrépage qui est mesuré mais directement le diamètre de la fibre, via le microscope représenté sur la figure 8.7 a. Lorsque la fibre atteint un diamètre D_3 typiquement $15 \mu m$, valeur qui dépend de la tension appliquée à la fibre, de la puissance du laser, etc., la phase 3 se termine.

Le principe de rétroaction change pour la phase 4 : la durée de la dernière impulsion n'est pas fixée *a priori* d'après le résultat des impulsions précédentes. L'interruption du faisceau laser intervient lorsque la **vitesse d'étrépage** v_e de la fibre (vitesse de déplacement du rail) mesurée au cours de l'impulsion dépasse un certain seuil v_{es} dont la valeur est choisie d'après l'expérience. La pointe obtenue suite à cette dernière impulsion a la forme d'un cône tronqué dont l'extrémité a un diamètre D_4 compris entre $0,5 \mu m$ et $1 \mu m$ (Figure 8.9). Les valeurs de l'angle au sommet θ correspondantes sont comprises entre 40° et 60° . Les

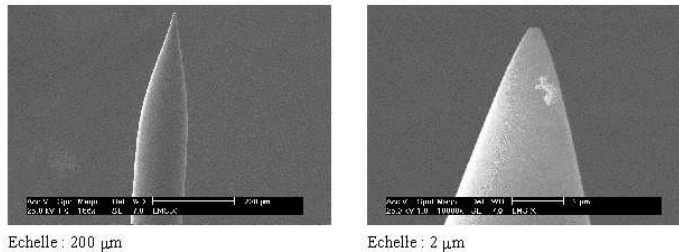


FIG. 8.9: Les pointes de fibre optique obtenues par étrépage séquentiel visualisées au Microscope Electronique à Balayage. a) échelle : $200 \mu m$, b) échelle : $2 \mu m$

couples de valeurs de D_4 et θ sont déterminés par la valeur précise de D_3 . La dimension des pointes obtenues par cette méthode est au mieux de $500 nm$, précision avec laquelle on peut mesurer D_3 . Cependant, la reproductibilité de l'expérience est proche de 100%. Dès lors, la recherche des paramètres permettant d'obtenir par étirement séquentiel à chaud des pointes de diamètre très inférieur semble être d'une difficulté démesurée en comparaison de la voie offerte à ce stade par une attaque chimique complémentaire.

8.2.2 Attaque chimique en complément

On peut se demander *a priori* quel peut être l'intérêt d'utiliser un étrépage séquentiel à chaud pour ensuite avoir recours à une technique d'attaque chimique qui permet à elle seule de fabriquer directement des pointes à partir d'une fibre optique à l'état brut (voir § 8.3). La raison tient à la forme de cône tronqué des pointes obtenues par étrépage séquentiel à chaud. Cette morphologie particulière a deux conséquences majeures.

D'une part, pour parvenir à une pointe de diamètre extrême typique $10 nm$, il est beaucoup plus facile de contrôler l'attaque chimique à partir d'un diamètre de $500 nm$ (rapport 50) plutôt qu'à partir d'un diamètre de $125 \mu m$ (rapport $> 10^4$). Il est clair que l'influence de facteurs extérieurs qu'il est difficile de contrôler avec une grande précision, tels que la température, les vibrations, les turbulences, la concentration, se fait beaucoup moins sentir. De plus, la sensibilité aux dérives dans le temps de ces paramètres est moindre dans

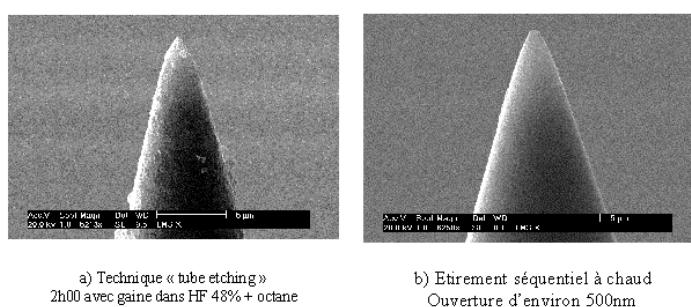


FIG. 8.10: a) Pointe obtenue par attaque chimique : technique « tube etching » 2h00 avec gaine dans HF 48% + octane. b) Pointe obtenue par étirage séquentiel à chaud : ouverture $\simeq 500$ nm. (Echelle : 5 μ m)

la mesure où les temps d'immersion de la fibre dans la solution acide se trouvent considérablement réduits (3 mn dans HF 12% à comparer avec 90 mn dans HF 48%).

D'autre part, si les procédés d'attaque chimique (cf. § 8.3) présentent un certain nombre d'avantages (symétrie, maintien des propriétés guidantes du cœur ...), il n'en reste pas moins que les pointes qu'ils fournissent ne possèdent pas d'ouverture pré-définie contrairement à celles obtenues par étirage séquentiel à chaud (fig. 8.10). Cette propriété est particulièrement importante pour les expériences où la pointe est utilisée comme source locale de lumière. Dans ce cas, il est nécessaire de réaliser une métallisation de la pointe qui ménage une ouverture définissant la dimension de la source. Or, il est beaucoup plus facile d'effectuer un tel dépôt de métal sur une pointe en forme de cône tronqué, que sur une pointe possédant un rayon de courbure faible. On peut ainsi éviter d'avoir recours à la lourde technique d'usinage par focalisation de faisceau d'ions (Focused Ion Beam Milling) pour « gommer » l'extrémité de la pointe et dégager une ouverture [300]. Par ailleurs, il est important de remarquer que l'état de surface des pointes obtenues par étirage puis attaque HF est souvent de meilleure qualité que celui des pointes obtenues par le seul processus d'attaque chimique dans une solution d'acide fluorhydrique. La figure 8.10 permet de comparer l'état de surface d'une pointe obtenue par attaque chimique et d'une pointe ayant subi un étirage séquentiel ; on verra par la suite que l'attaque chimique complémentaire ne dégrade pas la qualité de surface des pointes, du fait de la faible quantité de matière dissoute. Cette qualité de surface est un avantage pour réaliser le dépôt de métal [308]. L'attaque chimique complémentaire d'une pointe préformée par amincissement séquentiel à chaud est basée sur trois principes :

- l'attaque chimique est isotrope et conserve la forme de cône tronqué de la pointe (l'angle est conservé, seul le diamètre change) ;
- la mesure des caractéristiques géométriques de la pointe préformée (angle, diamètre) fournit le « signal d'erreur » pour la dernière étape du processus rétroactif (i.e. pour le calcul du temps d'attaque nécessaire à obtenir le diamètre final désiré) ;
- le choix de la concentration de la solution de HF n'affecte que la vitesse d'attaque.

8.2.2.1 Attaque isotrope de la pointe préformée

La figure 8.11 représente une pointe observée au Microscope Electronique à Balayage (MEB) avant et après une minute d'attaque dans HF 12% à 25° C (échelle 500 nm) : ces clichés confirment clairement la validité de l'hypothèse selon laquelle l'attaque chimique est isotrope et conserve la forme de cône tronqué des pointes préformées. De plus, l'attaque complémentaire n'affecte pas de façon mesurable, à cette échelle, la rugosité de la surface. Il semble même que certaines irrégularités soient lissées.

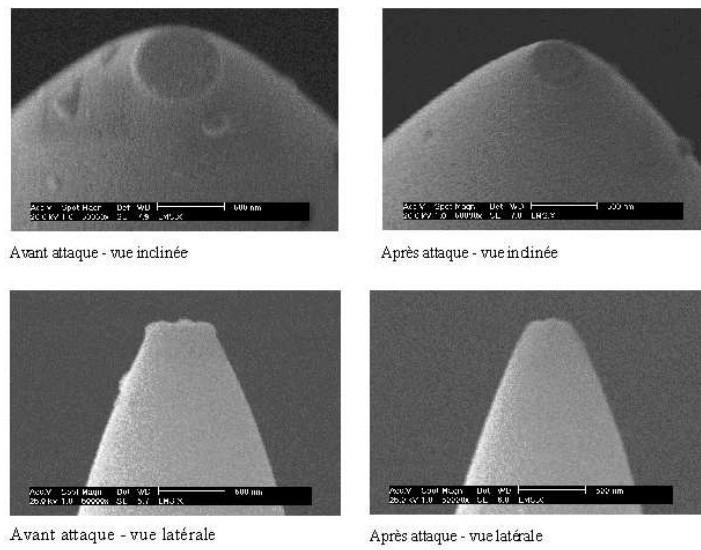


FIG. 8.11: Clichés MEB d'une pointe préformée avant et après attaque chimique complémentaire. De gauche à droite et de haut en bas ; avant et après attaque : vue inclinée, avant et après attaque : vue latérale.

8.2.2.2 Calcul du temps d'attaque chimique d'une pointe préformée

A partir d'une vue schématique (fig. 8.12) de l'attaque chimique isotrope, on peut calculer le temps d'attaque t nécessaire pour obtenir une pointe de diamètre final D .

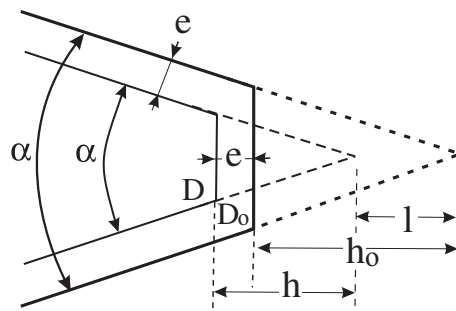


FIG. 8.12: Modèle de l'attaque isotrope de la pointe.

On définit la « vitesse d'attaque linéaire » de la fibre par HF , qui correspond à la diminution du rayon R d'une fibre optique cylindrique : $v_L = -dR/dt$. À partir de cette vitesse linéaire d'attaque et des caractéristiques géométriques de la pointe préformée définies sur la figure 8.12, on exprime facilement D en fonction de t :

$$D = D_0 - 2v_L t \frac{1 - \sin(\alpha/2)}{\cos(\alpha/2)}. \quad (8.3)$$

En fixant la valeur du diamètre D de l'ouverture que l'on veut obtenir, et en posant $v_D = 2v_L$ on calcule le temps d'attaque par la formule suivante :

$$t = \frac{\cos(\alpha/2)}{v_D[1 - \sin(\alpha/2)]}(D_0 - D). \quad (8.4)$$

Lors de l'étirage à chaud, la rupture de la fibre fournit deux pointes préformées. L'une sera utilisée comme témoin pour évaluer le temps d'attaque. L'autre, destinée à être la nanosource, subira l'attaque chimique puis éventuellement la métallisation. Le témoin de chacune des fibres est observé au MEB. À partir de ces images, les grandeurs D_0 et α sont mesurées et peuvent être utilisées pour calculer t .

8.2.2.3 Choix de la concentration de la solution de HF

Pour qu'il soit simple de contrôler la durée d'immersion de la pointe préformée avec une précision d'environ 1%, il faut que sa valeur soit de l'ordre de 100 s (des temps beaucoup plus courts seraient entachés d'une incertitude de mesure, des temps beaucoup plus longs rendraient l'expérience sensible aux dérives). Les valeurs typiques de D_0 , le diamètre initial, et de l'angle au sommet α sont respectivement 500 nm et 45°. D'après ces caractéristiques et l'équation 8.4, pour obtenir par exemple, un diamètre final de 50 nm après une attaque de 100 s, il faut ajuster la concentration de la solution de HF de manière à obtenir $v_L = 3,4 \text{ nm.s}^{-1}$.

La figure 8.13 montre les mesures du diamètre d'une fibre cylindrique en fonction du temps d'attaque pour une solution de HF de concentration 48% en masse et à la température de 21°C. Ces valeurs s'alignent sur une droite de pente $-v_D = 0,056 \text{ } \mu\text{m.s}^{-1}$. Soit une vitesse d'attaque linéaire $v_L = 28 \text{ nm.s}^{-1}$. Cette valeur de v_L est trop importante d'un ordre de grandeur. Mais la vitesse d'attaque varie rapidement avec la

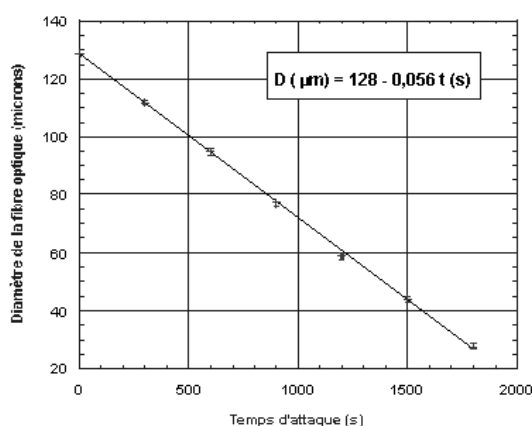


FIG. 8.13: Evolution du diamètre de la fibre en fonction du temps d'attaque (HF48%).

concentration [311], et les mêmes mesures réalisées dans une solution d'acide fluorhydrique de concentration en masse 12%, à la température de 25°C, donne une vitesse d'attaque linéaire $v_L = 2,33 \text{ nm.s}^{-1}$. Cette valeur est bien adaptée à la réalisation d'une attaque chimique complémentaire sur une pointe préformée.

8.2.3 Conclusion

En combinant la procédure d'étirage séquentiel à chaud et une attaque chimique complémentaire, il est possible de réaliser des pointes de fibre optique amincies dont la forme et la dimension sont contrôlées avec une très grande reproductibilité.

Par comparaison avec des études utilisant un dispositif commercial d'amincissement à chaud [310], l'avantage certain que l'on peut affecter à un système d'étirage séquentiel est la possibilité d'une rétroaction permanente de manière à maîtriser parfaitement les étapes de la formation de la pointe. Au terme de l'étirage, la dimension et la forme de la pointe préformée sont mesurées (figure 8.14). L'étape suivante, l'attaque chimique, peut être vue alors comme la dernière étape du processus rétroactif. Elle a pour particularité de ne pas modifier la forme générale de la pointe, mais elle permet d'ajuster précisément la dimension de son extrémité.

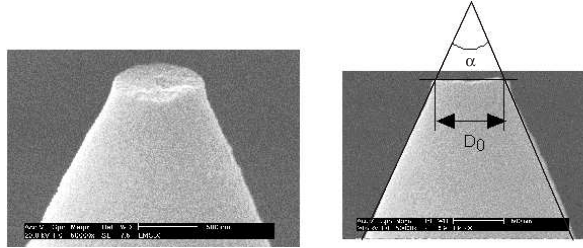


FIG. 8.14: Observation au MEB du témoin d'une pointe préformée (échelle : 500 nm). a) Visualisation de l'ouverture (vue inclinée). b) Mesure des caractéristiques géométriques de la pointe préformée (vue de profil).

Considérons l'exemple de pointe préformée dont le témoin est représenté sur la figure 8.14. Les valeurs du diamètre et de l'angle que l'on mesure sont : $D_0 = 700 \text{ nm}$ et $\alpha = 48^\circ$. Pour obtenir un diamètre final de 20 nm avec une vitesse d'attaque linéaire $v_L = 2,33 \text{ nm/s}$ (HF 12% à 25°C), le temps d'attaque est $t = 3 \text{ mn } 45 \text{ s}$.

La pointe correspondant au témoin de la figure 8.14 a subi une attaque chimique dans les conditions décrites précédemment, puis une métallisation (dépôt de 10 nm de chrome puis de 100 nm d'aluminium) par évaporation sous vide secondaire. Dans le dispositif d'évaporation sous vide secondaire, la pointe tourne autour de son axe qui fait un angle de 75° avec la direction moyenne du flux de métal évaporé. De cette façon, comme le montre l'image de la figure 8.15 b, l'ouverture pré-définie à l'extrémité tronquée de la fibre est préservée du dépôt métallique. Son diamètre vaut environ 50 nm . Cette valeur est à comparer au diamètre $D = 20 \text{ nm}$ qui était visé. Cet écart à la valeur calculée est probablement dû à une sous-estimation soit de la vitesse d'attaque linéaire (de seulement 4%), soit de l'angle du cône, soit du diamètre initial de l'extrémité de la pointe-témoin.

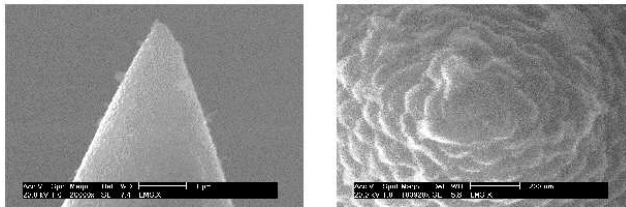


FIG. 8.15: Images MEB de la nanosource correspondant au témoin de la figure 8.10, et ayant subi l'attaque chimique complémentaire puis la métallisation. a) Vue inclinée (échelle : $1 \mu\text{m}$). b) Vue de face (échelle : 200 nm) l'ouverture à l'extrémité de la fibre est de 50 nm .

Notons que, sur les images de la figure 8.15, la morphologie du dépôt (couche compacte d'îlots de dimension 100 nm) n'est pas idéale. Elle est probablement liée à une vitesse d'évaporation trop faible

(10 nm Cr à 0,5 nm/s puis 100 nm Al à 2,2 nm/s). Néanmoins, cette pointe constitue une source localisée et intense de lumière en champ proche dont la dimension est uniquement déterminée par l'ouverture prédéfinie.

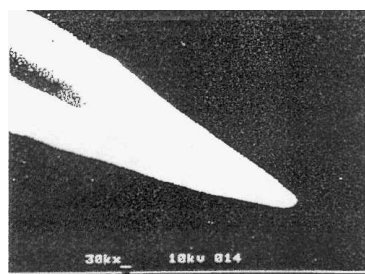
8.3 Pointes optiques réalisées par attaque chimique

La silice dopée qui constitue les fibres optiques pour le visible et le proche infrarouge est dissoute par l'acide fluorhydrique à raison d'environ $1 \mu\text{m} / \text{mn}$ dans une solution à 40 %, soit 1 heure pour une fibre de $125 \mu\text{m}$ à température ambiante. Au terme de cette attaque, la fibre se termine généralement par un cône dont on cherche à maîtriser l'angle. L'avantage de cette méthode est son faible coût et le bon rendement lumineux des pointes, du fait que le cœur est présent jusqu'à l'extrémité.

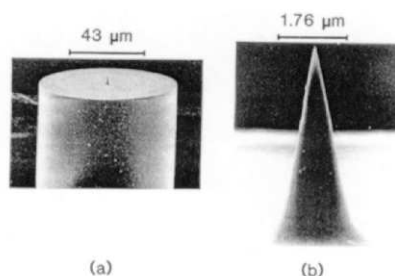
8.3.1 Attaque « simple » en une étape

Attaque simple. L'attaque simple consiste à immerger les fibres optiques dans l'acide fluorhydrique, jusqu'à dissolution complète de la partie immergée et formation d'une pointe du fait de la présence d'un ménisque entre l'acide et la fibre et du fait de la vitesse d'attaque variable en fonction de la quantité de silice déjà attaquée. La durée d'attaque nécessaire dépend de la concentration de l'acide, de la température du bain et des paramètres du matériau formant la fibre. Pour que la pointe ne soit pas trop effilée, il est par ailleurs nécessaire d'arrêter la réaction au dessus du niveau de la solution par une couche de liquide non miscible [312] : l'angle obtenu dépend du ménisque entre les deux liquides et peut atteindre 40° . Une fois le processus optimisé, on peut avoir des pointes ayant à leur extrémité un rayon de courbure de l'ordre de 100 nm [221].

Attaque tirant profit du profil d'indice des fibres utilisées. Des pointes de fibres optiques ayant un diamètre de l'ordre d'une dizaine de nanomètres ont été réalisées par attaque chimique sélective [298]. L'angle du cône de la fibre est contrôlé en faisant varier le taux de dopant dans le cœur et ne tamponnant la solution avec du fluorure d'ammonium NH_4F . Le rayon de courbure final diminue avec le temps d'attaque [23, 292].



(a) Photographie d'une pointe après attaque simple (la barre mesure 100 nm) [221].



(b) Photographies d'une pointe après attaque tirant partie de la différence de dopage entre cœur et gaine [292].

FIG. 8.16: Pointes réalisées par attaque chimique simple

8.3.2 Attaque en plusieurs étapes

Le défaut de la technique décrite par M. Ohtsu & *al.* est que la pointe obtenue se situe sur la face clivée de la fibre dont le diamètre est de l'ordre de $125\ \mu\text{m}$. Il procède donc à une première attaque de la fibre afin de réduire le diamètre total de la fibre [23].

Une variante permet de réaliser des micro-ouvertures à fort coefficient de transmission. Deux attaques de la fibre avec des concentrations en acide fluorhydrique différentes permettent de réaliser des sondes ayant deux pentes, la pente la plus forte se situe à l'extrémité. Dans ces conditions, lorsque ces sondes sont métallisées et qu'une micro-ouverture existe à l'extrémité, le coefficient de transmission s'avère être supérieur à celui d'une sonde qui ne présenterait qu'une seule pente [313]. Cette forme a aussi prouvé son efficacité pour une utilisation en réflexion [314]. D'autres paramètres ont conduit l'équipe citée à procéder en plusieurs étapes, incluant la lithographie, pour dégager l'ouverture voulue ou laisser une protubérance diélectrique sortant de l'ouverture [315, 316].

L'inconvénient de ces méthodes est d'imposer une fibre particulière à cœur fortement dopé GeO_2 . Un autre procédé sélectif, proposé par A. Kim & *al.*, semble moins limité dans son application car il utilise la présence d'un creux central d'indice dans certaines fibres. Ce creux d'indice correspond à une zone de la fibre où les dopants germanium ont subi une exodiffusion au moment de l'étape de rétreint lors de la fabrication de la préforme. La composition étant différente la vitesse d'attaque est localement variable [317].

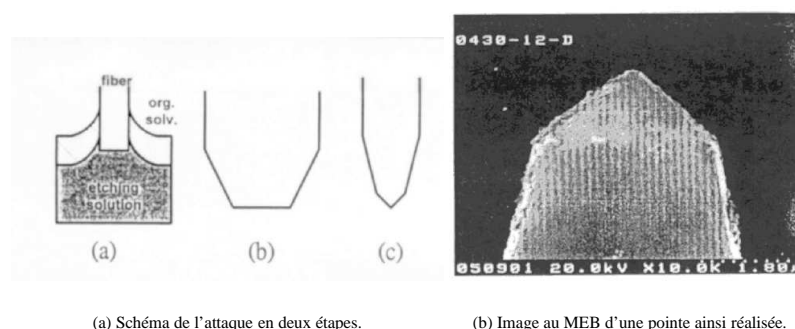


FIG. 8.17: Pointe optique réalisée en deux étapes [313]

8.3.3 Attaque avec gaine

La fibre immergée peut être protégée par une fêrule de céramique, ou plus simplement par sa propre gaine, selon le procédé dit *tube etching* décrit simultanément par R. Stöckle & *al.* [318] et par P. Lambelet & *al.* [319]. Il consiste à laisser la gaine polymère de la fibre lors de l'attaque. Il se créerait des courants de diffusion le long de la fibre ce qui a pour conséquence de « nettoyer » la surface de la gaine des produits issus de l'attaque et d'éventuels polluants. La surface de la pointe s'avère beaucoup plus lisse que celle des pointes réalisées de façon traditionnelle. En fonction de la porosité de la gaine, la pointe a une forme variable. R. Stöckle & *al.* ont comparé des pointes réalisées à partir de différentes fibres, le tableau suivant montre que l'ouverture angulaire des pointes dépend de la concentration de l'acide et du type de fibre utilisée. Cette remarque s'applique à chaque méthode de fabrication de pointe par attaque chimique. Enfin, nous pouvons citer les travaux de N. Held & *al.* qui montrent que ces pointes peuvent être polies mécaniquement pour modifier *a posteriori* l'ouverture angulaire des pointes.

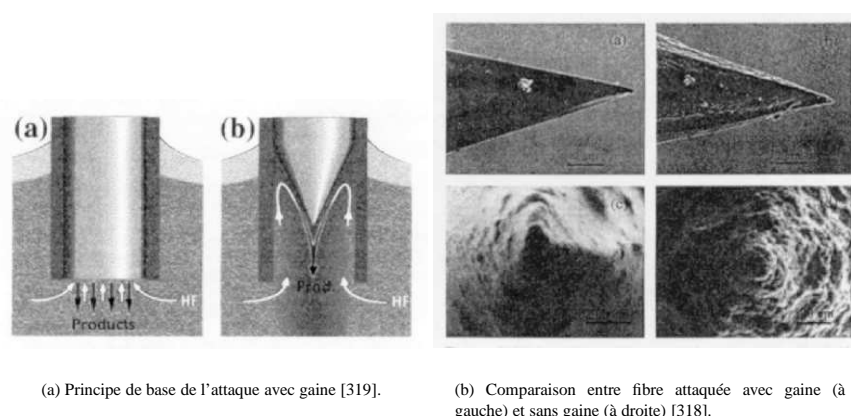


FIG. 8.18: Attaque chimique d'une fibre protégée par sa gaine plastique.

Fibre — % de HF	40%	34%	28%	21%
3M	22 ± 1	25 ± 1	22 ± 1	20 ± 1
Cabloptic	18 ± 2	$23,6 \pm 1$	$20,8 \pm 1,5$	$19,4 \pm 1,1$
Laser Comp.100 μ m	$22,9 \pm 1,2$	26 ± 1	...	$35,1 \pm 1$

TAB. 8.1: Ouverture angulaire (en degrés) de pointes en fonction de la concentration en acide pour différentes fibres et à température ambiante [318].

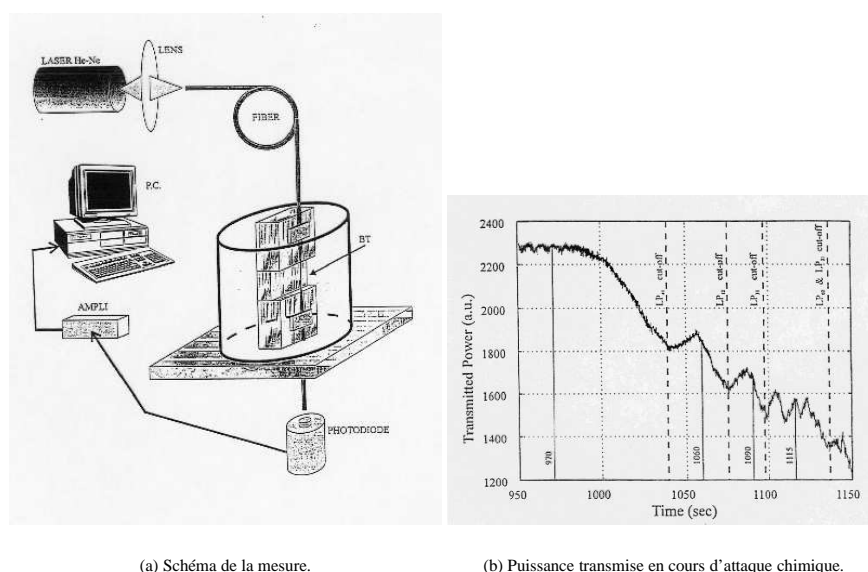
8.3.4 Caractérisation des pointes

Caractérisation *a posteriori*. La caractérisation est réalisée habituellement en métallisant la sonde et en la visualisant au MEB. Les montages utilisant des pointes non métallisées ne peuvent bénéficier de telles caractérisations. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de faire un test témoin en métallisant une partie des pointes, quand le procédé s'avère reproductible, on suppose que toutes les sondes faites dans les mêmes conditions ont les mêmes caractéristiques.

Caractérisation en temps réel. La caractérisation en temps réel est délicate. Il faut tout de même noter, les mesures obtenues par T. Pagnot & *al.* qui en cours d'attaque a déterminé le taux de transmission de la fibre [320]. Celle-ci étant multimode, il est possible de voir en cours d'attaque le passage des modes à leur coupure et d'en déduire la taille de la fibre attaquée. Ce procédé ne peut malheureusement s'appliquer jusqu'à la fin de l'attaque, car la fibre multimode devient monomode. Dans le cas d'une fibre monomode, le mode n'a pas de fréquence de coupure.

8.3.5 Conclusion sur l'attaque chimique

Différentes techniques permettent actuellement de réaliser des sondes par attaque chimique ayant de faibles rayons de courbure (10 nm) avec des angles de cône contrôlés. Pour garantir la dimension des pointes réalisées par attaque chimique, il est nécessaire de contrôler la reproductibilité car la forme des pointes dépend de tous les paramètres d'attaque (pureté des produits, température, durées de traitement, etc.) mais aussi de la composition de la fibre optique qui n'est pas toujours une donnée aisée à obtenir de la part du fabricant. Il reste encore à montrer par des études comparatives (expérimentales et théoriques, si



(a) Schéma de la mesure.

(b) Puissance transmise en cours d'attaque chimique.

FIG. 8.19: Contrôle en temps réel de l'étréage d'une fibre multimode [320].

l'on peut réellement simuler la sonde), que la forme qui semble être un optimum géométrique est également optimale pour les mesures en champ proche.

8.4 Pointes microlevier sur Si et composés III – V

L'utilisation des sondes optiques de champ proche micro-usinées est une alternative intéressante à l'emploi de sondes de type fibres optiques étréées.

En effet, cette catégorie de sondes présente plusieurs avantages.

- La méthode de fabrication issue de la microélectronique permet une fabrication de masse (environ 1200 sur une plaquette 8"). Il en découle deux points importants, le faible prix de revient et la grande reproductibilité ;
- La structure en levier et le rapport longueur/épaisseur de ces derniers, donnent une tolérance de plusieurs micromètres en flexion avant d'atteindre la rupture, ce qui permet d'éviter les "accidents" lors des déplacements ;
- Enfin, l'intégration de diverses fonctions sur le support du levier est un autre point fort de ces systèmes. Parmi les fonctions, on peut envisager l'intégration :
 - du capteur de force entre la pointe sonde et l'échantillon, ce qui permet de déterminer la distance sonde-échantillon,
 - de fonctions photoniques (émission localisée ou réception),
 - d'actionneurs, pour asservissement en position ou en flux lumineux.

Ces objectifs nécessitent différentes étapes de fabrication du levier-sonde. Cette section s'intéressera à la conception et à la réalisation de dispositifs micro-usinés sur substrat silicium et composés III-V, sondes destinées à la microscopie en champ proche optique.

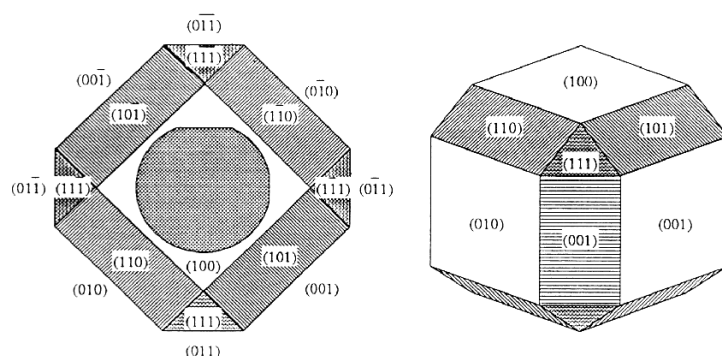


FIG. 8.20: Orientation des plans cristallins dans un système cubique faces centrées.

8.4.1 Le silicium

Le silicium monocristallin est toujours utilisé pour ses propriétés électroniques, mais depuis quelques années, grâce à ses propriétés mécaniques, il a servi de base au développement de nouveaux dispositifs intégrés appelés de manière générale micro-systèmes. Des connaissances bien établies sur son micro-usinage, son oxyde et son nitrure ont permis de fabriquer en production de masse et à faible coût, de nombreux capteurs et actionneurs.

8.4.1.1 Généralités sur le micro-usinage du silicium

8.4.1.1.1 La gravure humide anisotrope La gravure humide anisotropique du silicium, dont la vitesse varie selon les directions cristallographiques, est utilisée dans la technologie de fabrication des dispositifs semi-conducteurs depuis le début des années 1950. Les solutions de gravure sont nombreuses. Elles peuvent être dépendantes ou non du dopage et possèdent des degrés de sélectivité variés par rapport à ce matériau. Pour chacune d'entre elles, compte tenu de leurs propriétés chimiques, il faudra utiliser un matériau de masquage approprié. Nous pouvons citer parmi celles-ci :

- NaOH , CsOH , NH_4OH en solution aqueuse [321],
- éthylène diamine, pyrocatechol et eau plus connu sous le nom d'EDP [321],
- hydrazine H_2N_2 et eau [321],
- hydroxyde de potassium KOH et eau [321],
- tetramethyl ammonium hydroxyde TMAH et eau [321].

Le tableau 8.2 regroupe quelques données relatives à ces solutions.

Ce micro-usinage anisotrope révèle des plans cristallins bien définis permettant d'obtenir un angle de gravure de $54,74^\circ$, spécifique au Si orienté $\langle 100 \rangle$, ou bien un flanc parfaitement vertical pour le substrat orienté $\langle 110 \rangle$ (cf. fig. 8.21).

8.4.1.1.2 La gravure humide isotrope La gravure humide isotrope du silicium basée sur le couple $\text{HNO}_3 - \text{HF}$ est un processus très complexe, d'alternances d'oxydation et de dissolution de l'oxyde. Si le mélange est riche en HF , la gravure est limitée par l'oxydation grâce à HNO_3 . Inversement, si l'espèce HF est présente dans des proportions limitées, la dissolution du SiO_2 formé limite la gravure. Des études de gravure isotrope du silicium sont proposées par B. Schwartz [322] pour des solutions $\text{HNO}_3 - \text{HF}$ utilisant

Solution d'attaque diluant	Composition typique	Température en ° C	Vitesse de gravure ($\mu m / mn$)	Selectivité $\langle 100 \rangle / \langle 111 \rangle$	Dépendance au dopage	Matériau de masquage
NaOH eau	10 g 100 ml	65	0,25-1,0	—	dopage au bore $3 \times 10^{20} cm^{-3}$ réduit d'un facteur 10 la vitesse de gravure	Si_3N_4 , SiO_2 ($7 \text{ \AA} / mn$)
éthylène-diamine Pyrocatechol eau	750 ml 120 g 100 ml	115	0.75	35:1	Dopage au bore $7 \times 10^{19} cm^{-3}$ réduit d'un facteur 50 la vitesse de gravure	Si_3N_4 , ($1 \text{ \AA} / mn$) SiO_2 ($2 \text{ \AA} / mn$) Au, Cr, Ag, Cu, Ta
éthylène-diamine Pyrocatechol eau	750 ml 120 g 240 ml	115	1,25	35:1		
H ₂ N ₄ eau	100 ml 100 ml	100	2,0	—	independant	SiO_2, Al
KOH eau	44 g 100 ml	85	1,4	400:1	dopage au bore $\geq 10^{20} cm^{-3}$ réduit d'un facteur 20 la vitesse de gravure	Si_3N_4 , SiO_2 , ($14 \text{ \AA} / mn$)
KOH eau	50 g 100 ml	50	1,0	400:1		

TAB. 8.2: Caractéristiques des solutions de gravures anisotropes humides du silicium d'après K. E. Petersen [321].

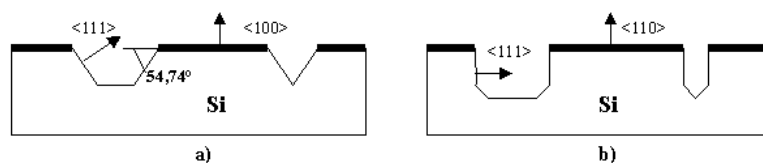


FIG. 8.21: Géométries de gravure anisotrope du Si. a) plaquette Si orienté <100>, b) plaquette Si orienté <110>.

l'eau H_2O ou bien l'acide acétique CH_3COOH comme diluant. Toutes ces attaques ont lieu à température ambiante et avec agitation (figure 8.22).

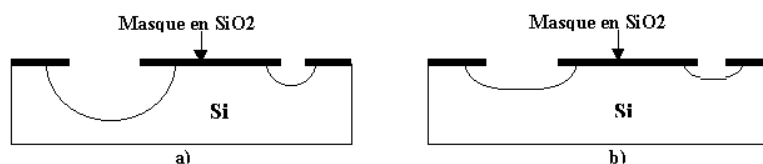


FIG. 8.22: Profil de gravure humide isotrope du silicium à l'ambiante : a) avec agitation, b) sans agitation.

8.4.1.2 Réalisation de leviers

Les microsondes silicium sont réalisées en utilisant les techniques classiques des procédés de la microélectronique. La pointe est fabriquée par photolithogravure anisotrope ou isotrope d'un substrat de silicium. Le profil de la monopoutre est ensuite réalisé en face avant par gravure sèche (*RIE*). La libération de la poutre est effectuée par gravure anisotrope de la face arrière par photolithographie double face. La poutre est au préalable fortement dopée *p* dans son épaisseur de manière à ne pas être attaquée au cours de la gravure anisotrope du substrat de silicium mais aussi dans le but de constituer une couche d'arrêt. La figure 8.23 propose une présentation du processus de production des sondes AFM silicium.

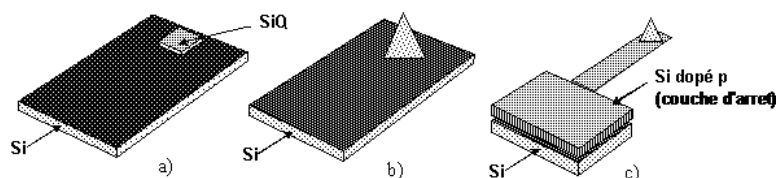


FIG. 8.23: Fabrication d'une sonde mono-poutre silicium : a) masquage SiO_2 pour gravure anisotrope, b) gravure de la pointe, c) libération par la face arrière.

8.4.2 Matériaux III – V : gravure humide de l'InP et du GaAs

Quelques généralités sur la gravure des matériaux III-V et plus particulièrement l'InP et le GaAs sont présentées dans ce paragraphe. Le micro-usinage de ces matériaux a été développé pour la microélectronique et l'optoélectronique des dispositifs intégrés.

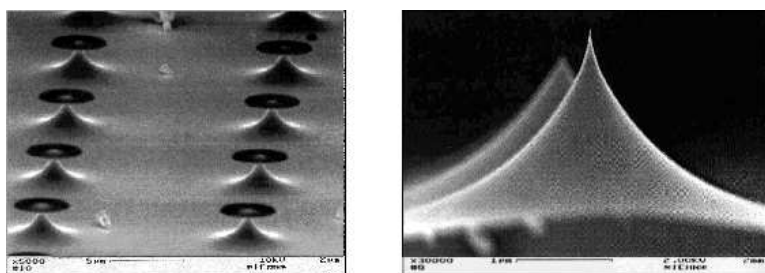


FIG. 8.24: Images MEB de pointes obtenues par attaque isotrope [323].

8.4.2.1 Compositions chimiques des solutions d'attaque de l'*InP* <100>

De nombreux travaux concernant la gravure chimique de l'*InP* ont été effectués par S. Adachi [324]. Les caractéristiques des gravures chimiques ont été étudiées pour divers systèmes de gravure : *HCl*, *HCl* : *HNO*₃, *H*₂*SO*₄ (profil *a*), *HBr* (profil *b, c* ou *d*), *Br*₂ : *CH*₃*OH* (profil *d*) (voir fig. 8.25). Différents profils de gravure peuvent résulter de l'utilisation de ces solutions d'attaque. Pour une solution donnée le profil obtenu dépend aussi de l'axe cristallographique, <110> ou <-110>. Enfin, suivant la solution utilisée, la sélectivité de l'attaque est variable (de totale à nulle) par rapport aux matériaux ternaires et quaternaires relatifs à l'*InP* tels que l'*InGaAs* et le *GaAlInAs*. Du point de vue cristallographique les profils de gravure peuvent être classés en quatre grandes catégories présentées sur la figure 8.25.

8.4.3 Profils obtenus

(voir figure 8.25).

8.4.4 Dispositifs actifs

8.4.4.1 Détecteur sur levier :

Sur structure III – V Ce type de détecteur est utilisable dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 800 nm et 1600 nm.

Sur structure Si En transmission, le silicium est transparent dans la bande 1100 nm – 1600 nm (environ) en détection, il est possible d'intégrer un détecteur de type *Schottky*, sur la pointe silicium (400 nm < λ < 1100 nm) [325].

8.4.4.2 Guide optique intégré sur levier

Le levier est réalisé sur un substrat silicium. Le guide optique est constitué de *SiN_x* transparent dans une gamme de longueurs d'ondes comprises entre l'*UV* et le proche *IR*. Le schéma (figure 8.28) montre les différentes étapes de réalisation de ce dispositif. On notera la couche de *SiO*₂ qui sert à confiner l'énergie lumineuse dans le guide.

8.5 Sondes en tungstène pour la microscopie optique en champ proche

L'objectif principal de cette section est de décrire une méthode de réalisation de sondes en tungstène qui peuvent être facilement adaptées sur les microscopes à sonde locale (SPM¹) commerciaux et utilisées

1. De l'anglais « Scanning Probe Microscope » : AFM, STM, SNOM.

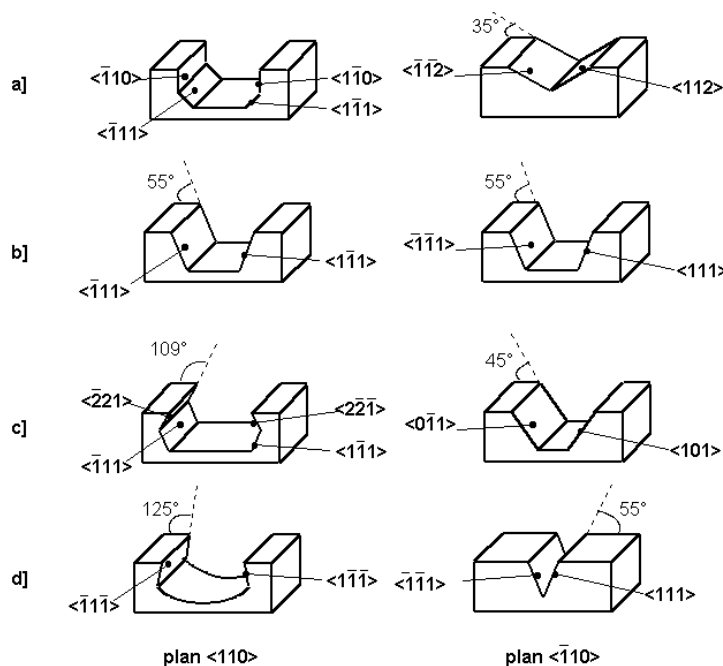


FIG. 8.25: Différents profils de gravure produits dans l'InP <100> suivant les solutions de gravure humide utilisées d'après S. Adachi [324].

simultanément pour la microscopie optique en champ proche et pour la microscopie à force atomique.

La méthode de fabrication et l'installation de ces sondes sont décrites ainsi que leurs caractéristiques en tant que pointe pour la microscopie à force atomique. Nous nous attarderons, à l'aide d'un survol de la littérature, sur leurs performances en tant que sonde pour la microscopie optique en champ proche.

8.5.1 Fabrication et installation

Deux étapes bien distinctes sont nécessaires pour fabriquer et installer ces sondes. Ces deux étapes sont respectivement imagées par les figures 8.29 et 8.30.

Une tige cylindrique en tungstène (état rectiligne, diamètre 125 *microns*) est pliée à l'aide d'une simple pince brucelle. Sur la figure 8.29 a, la partie A correspond à la future pointe, et la partie B au futur levier AFM. Lorsque la sonde sera prête pour utilisation, les dimensions respectives de ces deux parties seront d'environ 1 mm et 4 mm. Ces dimensions résultent d'un subtil compromis entre les performances optiques et mécaniques de la sonde. Ce compromis est développé en détail dans la référence [326], mais nous pouvons ici donner un exemple. La pointe (partie A) doit être suffisamment longue pour éviter les contributions du levier à la formation d'une image optique; par contre sa longueur doit rester nettement plus faible que celle du levier afin de minimiser les mouvements latéraux de la pointe lors de la déflexion verticale du levier. Sur la figure 8.29 a, notons que le pliage n'est pas à 90° mais à 106°. Cette différence n'est pas systématique, elle est nécessaire pour compenser l'éventuelle inclinaison naturelle du porte-pointe dans certains AFM commerciaux. La pointe étant assez longue, il est en effet important d'assurer sa parfaite verticalité au dessus de l'échantillon.

La partie B est ensuite polie. Cette étape est nécessaire si la sonde est destinée à un SPM commercial. En

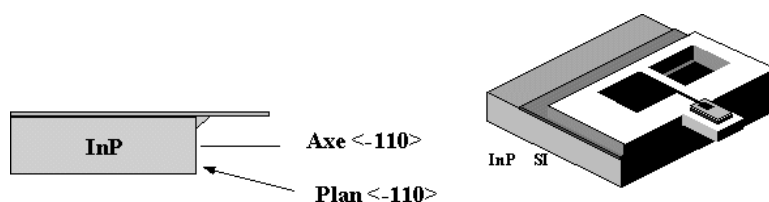
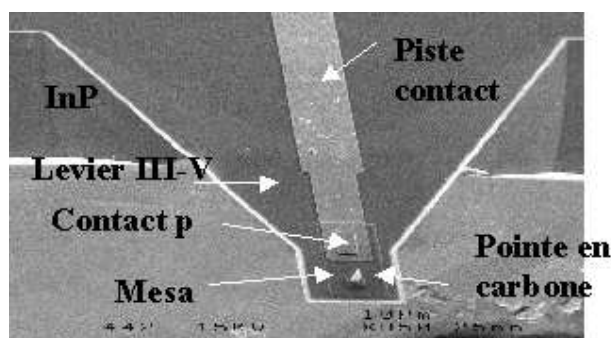


FIG. 8.26: Structure d'un levier à photodétecteur intégré.

FIG. 8.27: Image au MEB d'une levier à photodétecteur intégré fonctionnant à 1,55 μm .

effet, dans la plupart des AFM, la déflexion du levier est mesurée optiquement par réflexion d'un faisceau laser sur le levier. Ce dernier doit donc présenter un méplat suffisamment réfléchissant. La mesure optique de la déflexion serait impossible avec la tige en *W* « brute », celle-ci ayant une géométrie cylindrique et une rugosité de surface de plusieurs microns *rms*. Inspirée du polissage optique, la méthode utilise une pâte à diamant déposée sur un disque rotatif (vitesse typique : un tour par seconde) sur lequel est plaqué le levier (sans en être solidaire) [327]. L'opération se déroule pendant quelques minutes et est répétée plusieurs fois. À chaque fois, on change la pâte de diamant (en passant d'un grain important à un grain plus faible). Typiquement, les grains successivement utilisés ont un diamètre de 7, 4, 1 et 0.1 μm . Le résultat du polissage est caractérisé par microscopie optique à l'aide d'un objectif de grande ouverture numérique. Cette méthode permet d'obtenir un méplat d'une trentaine de microns de large et dont la surface présente une rugosité bien inférieure au micron. Notons que l'étape de polissage n'est pas nécessaire lorsqu'une méthode alternative de mesure de déflexion du levier est utilisée. Par exemple, on peut utiliser un faisceau laser latéral (perpendiculaire au levier et à la pointe) focalisé sur le levier [49, 328]. Ce dernier joue alors le rôle d'un couteau qui occulte plus ou moins le faisceau selon la déflexion qu'il subit. Le levier est placé entre le faisceau incident et une photodiode dont le signal permet de décrire les déflexions.

Le levier poli est ensuite installé sur son support (fig. 8.29 b). Dans le cas d'un SPM commercial ce support est initialement destiné à accueillir les « chips » parallélépipédiques sur lesquels quelques leviers AFM sont intégrés. Le support est métallique pour des raisons que nous verrons bientôt. Le levier y est fixé à l'aide d'une goutte de *Phényl Salicylate* qui a la particularité de se cristalliser à la température ambiante et de passer à la phase liquide lors d'un léger chauffage ($\sim 50^\circ\text{C}$). Cette colle peut passer successivement d'une phase à l'autre ce qui la rend facile d'utilisation. C'est lors de ce collage que l'on choisit la longueur du levier dont dépend sa fréquence de résonance et sa raideur (cf. § 8.5.2). Un contact électrique entre la pointe et le support est assuré par une goutte de laque d'argent. Ce contact est nécessaire pour l'étape suivante : la fabrication de la pointe.

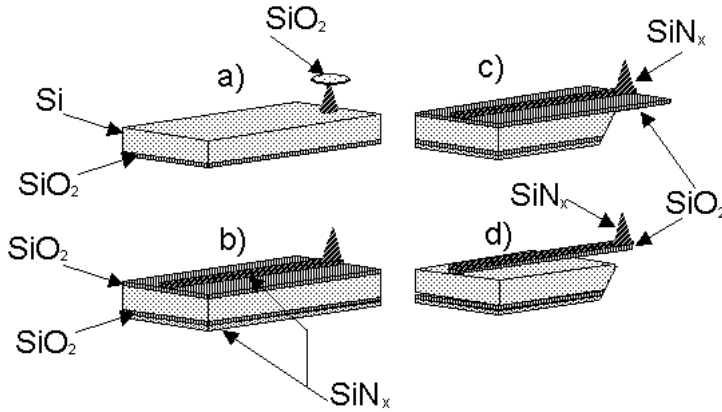
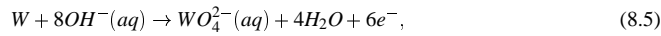


FIG. 8.28: Etapes de réalisation d'un levier avec guide optique intégré.

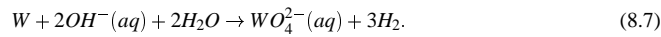
La deuxième étape, illustrée figure 8.30, consiste à fabriquer l'extrémité nanométrique de l'apex. Il est nécessaire que cette étape soit l'étape finale afin de minimiser tout risque d'endommagement de la pointe. Cette étape est inspirée des méthodes de fabrication de pointes STM [329, 330]. Elle se résume à une attaque électrochimique basée sur l'oxydation du fil de tungstène plongé dans une solution basique (NaOH par exemple). La pointe est reliée, via le support métallique, à l'anode d'un générateur de tension, alors que la cathode est reliée à une électrode en platine plongée dans la solution. Dans le cas de l'utilisation de la soude, les demi-réactions aux électrodes sont : à l'anode,



à la cathode,



et le bilan de la réaction s'écrit :



La production d'hydrogène gazeux révélée par le bilan ci-dessus est facilement observable expérimentalement : de petites bulles sont visibles autour de la pointe. La littérature (par exemple les références [329, 330]) indique que deux types de tension peuvent être appliquées : une tension DC ou une tension AC . Dans le premier cas, on peut obtenir des pointes de 5 nm de rayon de courbure terminal. Le deuxième mode est beaucoup plus rapide (il faut environ 5 minutes pour faire une pointe) car l'inversion périodique de la polarisation permet l'évacuation régulière des « déchets » de la réaction qui ralentissent considérablement celle-ci dans le cas du mode DC . La littérature conseille parfois une combinaison des deux modes (AC suivi d' DC). Le mode AC permet d'obtenir des pointes d'une vingtaine de nanomètres. Il est très important d'enregistrer et d'analyser le courant électrolytique lors de la fabrication de la pointe car c'est ce signal qui fournit un critère d'arrêt de la réaction. La figure 8.30 *b* montre l'évolution typique du courant I pendant l'opération (exemple du mode AC). De nombreux essais [326, 327] ont montré qu'il fallait ouvrir le circuit lorsque le gradient $\partial I / \partial t$ commençait à décroître notablement (trait vertical pointillé sur la figure 8.30 *b*). Un résultat significatif de la procédure est montré sur la figure 8.31. Notons, sur l'image 8.31 *a* l'extrême finesse de la pointe (permettant l'éclairage aisé de son extrémité à l'aide d'un faisceau laser), ainsi que le rayon de courbure final qui, sur l'image 8.31 *b*, ne dépasse pas les 30 nm . Il est important de préciser que la géométrie finale de la pointe est susceptible de dépendre des paramètres suivants : concentration molaire de

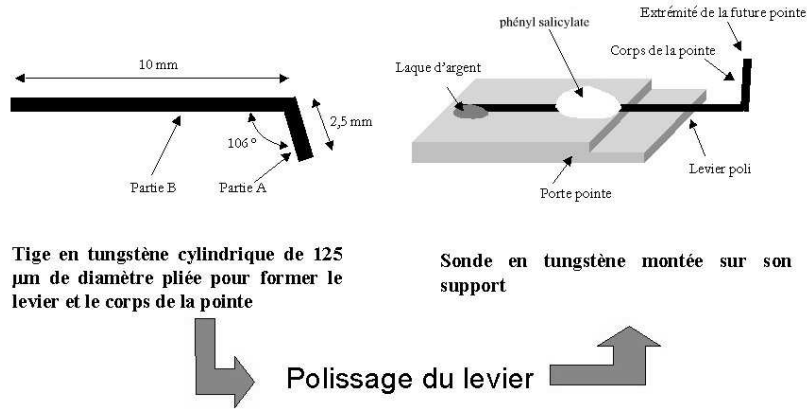


FIG. 8.29: Première étape : pliage, polissage et installation du levier.

la soude, longueur et inclinaison de la pointe immergée dans la solution, fréquence du générateur de tension (dans le cas du mode AC), valeur de la tension de polarisation, moment d'arrêt. Un utilisateur soucieux de contrôler la géométrie de sa sonde devra étudier et évaluer l'influence de ces paramètres qui devront être contrôlés. À titre d'exemple, la sonde présentée figure 8.31 a été préparée avec les paramètres suivants : soude à 1 mole/l, mode AC (100 Hz, 3 Vcc), 1.5 mm de tige plongée verticalement, I_{AC} départ : 7 mA, I_{AC} fin : 5 mA.

8.5.2 Utilisation en AFM

La pointe étant fabriquée et le levier installé, la sonde peut être testée en tant qu'oscillateur mécanique. La figure 8.32 montre la courbe de résonance de la sonde mesurée par un SPM commercial sur lequel elle a été installée. Cette courbe révèle une résonance à 5670 Hz et un facteur de qualité de l'ordre de 200. Du fait de la simplicité de la géométrie de la sonde, ses caractéristiques mécaniques peuvent être théoriquement prévues à l'aide de notions de résistance des matériaux.

La raideur k du levier en flexion verticale nous est donnée par [331] :

$$k = \frac{3EI}{l^3} \quad (8.8)$$

où l est la longueur du levier, E est le module d'élasticité de première espèce, ou module d'Young, égal à 411 GPa pour le tungstène, soit $4.11 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$. I est le moment d'inertie du levier pour des charges verticales, c'est-à-dire par rapport à l'axe horizontal perpendiculaire au levier, I s'écrit [332] :

$$I = \frac{\pi}{4} R^4, \quad (8.9)$$

car, si l'on néglige le méplat, le levier est un cylindre plein uniforme de rayon R ($= 62.5 \text{ µm}$). La masse du levier s'écrit $m = Sl\mu$, S étant la section transversale du levier (πR^2), et μ la masse volumique du tungstène, égale à $19.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. La fréquence de résonance f_r du levier est donnée par l'expression [333] :

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_p + cm}}, \quad (8.10)$$

où m_p est la masse de la pointe (charge) et c est le coefficient de réduction (< 1) égal à la proportion de la masse du levier qui joue, avec m_p , le rôle de charge. La valeur de ce coefficient est de 33/140 [333] dans

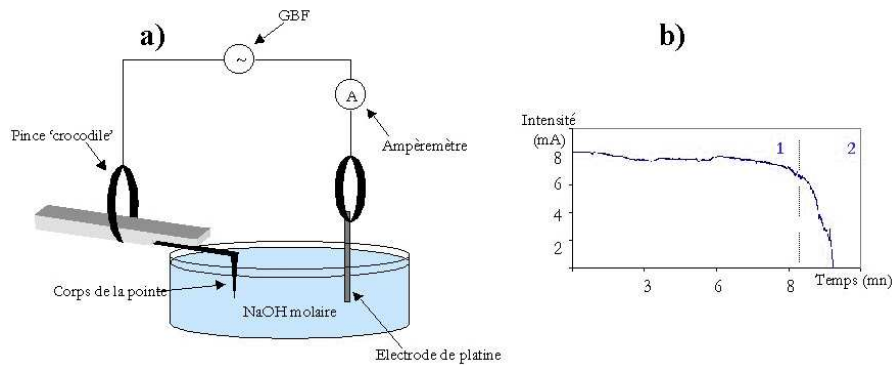


FIG. 8.30: Etape de fabrication de la pointe par érosion électrochimique : a) montage électrochimique, b) enregistrement du courant (AC) pendant l'opération (mode AC).

le cas d'une tige qui supporte une charge à une extrémité et dont l'autre extrémité est encastrée (c'est notre cas). En première approximation, m_p est la masse d'un cône en tungstène :

$$m_p = \frac{Sl_p\mu}{3} \quad (8.11)$$

où l_p est la longueur de la pointe $\sim 1 \text{ mm}$ (cf. fig. 8.31 a).

A l'aide des expressions 8.8, 8.9, 8.10, 8.11 on peut calculer les fréquences de résonance et raideur de la sonde W en fonction de la longueur du levier. Le résultat de ces calculs est présenté figure 8.33. La courbe 8.33 b a été vérifiée expérimentalement [334]. Sur la figure 8.33 a, on peut voir que pour des longueurs typiques de levier ($\sim 4 \text{ mm}$), la raideur de ce dernier est élevée ($100 - 300 \text{ N/m}$) par rapport aux raideurs typiques des leviers AFM ($0.1 - 10 \text{ N/m}$). La sonde ne fonctionne ici donc qu'en mode AFM *tapping*. Ce mode, décrit par exemple dans les références [216, 335], est un mode intermédiaire entre le *contact* et le mode *attractif* [335]. En mode *tapping*, la pointe oscille verticalement à la fréquence de résonance du levier (comme en mode attractif) mais avec une importante amplitude d'oscillation de quelques dizaines de nanomètres (contre quelques fractions de nanomètres en mode attractif). La forte raideur du levier permet à la pointe de traverser périodiquement le potentiel attractif (dû essentiellement aux forces de Van der Waals) de l'échantillon pour pénétrer périodiquement dans le potentiel répulsif (rencontre des nuages électroniques de la pointe et de l'échantillon). Ce mode permet, notamment, d'être insensible aux forces latérales et à leur effet destructeur et de travailler en milieu liquide [216].

La figure 8.34 montre deux images AFM significatives, réalisées à l'aide d'une pointe W montée sur un AFM commercial. La figure 8.34 a est une image d'un réseau de plots d'aluminium sur substrat en verre. Elle révèle une résolution de l'ordre de 20 nm . La figure 8.34 b. est une image d'une surface de verre recouverte d'une couche liquide de plusieurs microns. Les défauts de la surface (petites rayures) ont pu être décrits à travers la couche liquide. L'utilisation de ces pointes par un SPM commercial a été validée sur 3 modèles : le CP et le M5 de Park Scientific Instrument et le D3100 de Digital.

Précisons un point important : lorsque la pointe est détériorée, elle peut être remise en état en replongeant l'extrémité émoussée dans la solution de soude pendant quelques secondes, sans la décoller de son support. Cette nano-réparation permet d'utiliser le même levier malgré quelques « accidents » habituels en microscopie à sonde locale.

Enfin, notons que le coût total d'une sonde W est d'environ 2 euros.

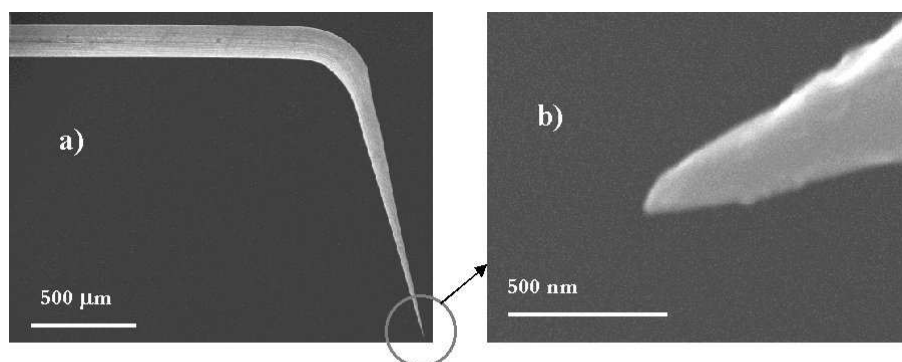


FIG. 8.31: Image MEB d'une sonde en tungstène réalisée en mode AC. a) levier et pointe, b) extrémité de la pointe.

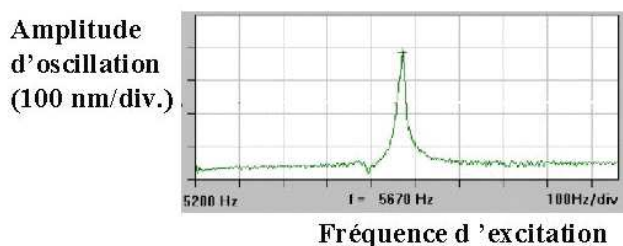


FIG. 8.32: Courbe de résonance d'une sonde en tungstène mesurée par un AFM commercial sur lequel la sonde est installée.

8.5.3 Performances en SNOM

La pointe en tungstène est régulièrement utilisée en microscopie optique en champ proche à « pointe sans ouverture » (cf. § 7.2.1.2 du chapitre 7). Elle est appréciée essentiellement pour sa facilité de fabrication, son efficacité de diffusion en intensité (10 fois supérieure à celle du verre) et pour le large domaine spectral qu'elle permet d'explorer (de l'UV à l'infrarouge lointain). De plus, elle peut être utilisée simultanément comme sonde AFM (en mode tapping, cf. § 8.5.2), mais aussi en mode attractif [211] ou STM [277]. Enfin, elle peut jouer le rôle de nanosource optique lorsque « l'effet de pointe » est excité [49].

Un bilan (non exhaustif) de son utilisation en SNOM peut être établi ; de nombreuses équipes l'ont utilisée dans la large gamme spectrale citée plus haut :

- pour mettre en évidence des contrastes locaux de constante diélectrique [328, 336],
- pour perturber et détecter des plasmons-polaritons générés à la surface d'un film d'argent [277],
- en nano photo-lithographie sur couche d'or [268] ou sur silicium passivé à l'hydrogène [337],
- pour détecter en champ proche la lumière diffusée lors d'une expérience de photo-acoustique nano-seconde [338],

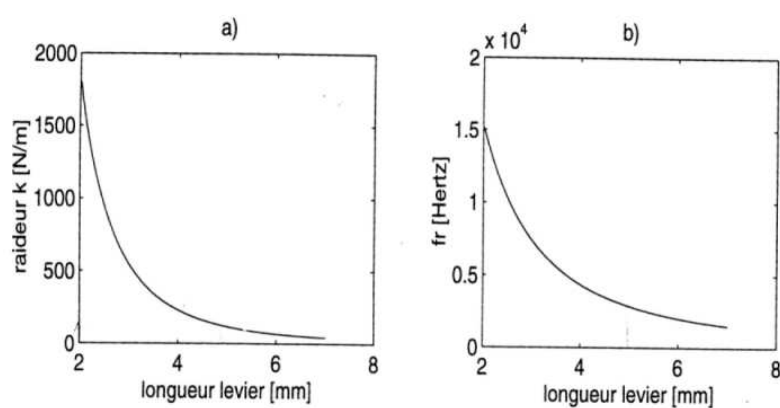


FIG. 8.33: Raideur (a) et fréquence de résonance (b) de la sonde W calculées en fonction de la longueur du levier.

- pour amorcer localement une photopolymérisation radicalaire [270],
- pour mettre en évidence des contrastes magnéto-optiques en champ proche [276, 339],
- pour détecter des exaltations de champs locaux sur une surface métallique percolante [33],
- pour caractériser en champ proche l'émission de lumière d'une diode laser en fonctionnement [340].

8.5.4 Conclusion

Nous avons décrit une méthode de fabrication des sondes en tungstène utilisées en microscopie optique en champ proche. Ces sondes sont de faible coût et peuvent fonctionner sur les SPM commerciaux et être restaurées plusieurs fois en cas d'endommagement. En SNOM, elles peuvent jouer le rôle de nano-collecteur de lumière mais aussi de nano-illuminateur. Enfin, elles peuvent être utilisées, simultanément à leur fonction optique, comme sondes AFM ou comme sondes STM.

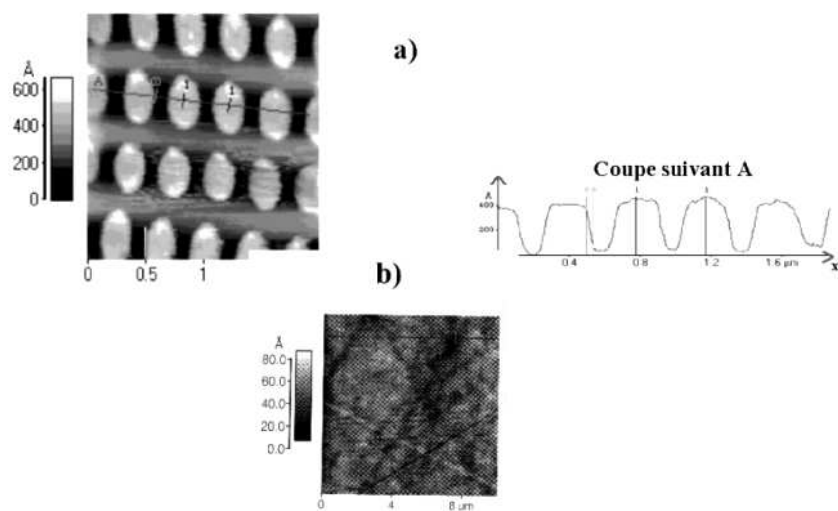


FIG. 8.34: Images AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$, mode tapping) : a) réseau de plots Al sur substrat de verre (avec profil correspondant) ; b) surface de verre recouverte d'une couche liquide de quelques microns d'épaisseur.

Chapitre 9

Introduction à la piézoélectricité

Sommaire

9.1 Généralités	177
9.1.1 Historique	177
9.1.2 Approche cristallographique	178
9.1.3 La ferroélectricité	178
9.2 Équations de base de la piézoélectricité	180
9.2.1 Variables de la piézoélectricité	180
9.2.2 Caractéristiques piézoélectriques	180
9.2.3 Autres caractéristiques	182
9.3 Caractéristique dynamique	182
9.4 Exemples de matériaux piézoélectriques	184
9.5 Usage des matériaux piézo	184
9.5.1 Matériaux piézoélectriques comme dispositifs de balayage	185
9.5.2 Matériaux piézoélectriques comme dispositifs vibrants	187

9.1 Généralités

Un matériau possède des propriétés piézoélectriques si une déformation mécanique sur ce matériau se traduit par l'apparition de charges, créant un champ électrique entre les faces polarisées. Ces phénomènes étant réversibles, une déformation apparaît dans le matériau lorsqu'il est soumis à un champ électrique.

Dans le premier cas, on parle d'*effet piézoélectrique direct*, dans le second cas il s'agit de l'*effet piézoélectrique inverse* (fig. 9.1).

9.1.1 Historique

L'effet piézoélectrique direct est connu depuis l'antiquité. Il y a en effet au moins trois mille ans que les indiens de Ceylan connaissent les propriétés des sels de tourmaline.

La première observation quantitative du phénomène a été effectuée par R. Haüy en 1817. Cependant, la découverte de la piézoélectricité fut attribuée aux frères Pierre et Jacques Curie en 1880, car c'est à cette époque qu'ils publièrent la première étude systématique sur les symétries de l'état cristallin. Ils énoncèrent un certain nombre de lois et effectuèrent des travaux sur différents cristaux, dont le *quartz*, la *topaze*, la *tourmaline*, le *sel de Rochelle*. En 1881, G. Lippmann suggère l'effet inverse, qu'il déduit de façon théorique à partir des principes fondamentaux de la thermodynamique. En vingt-cinq ans les vingt classes cristallines présentant des propriétés piézoélectriques et les dix-huit coefficients piézoélectriques permettant l'analyse tensorielle complète ont été définis.

L'étude mathématique des milieux anisotropes et, en particulier des phénomènes piézoélectriques, est due à Voigt. Ses principaux travaux ont été publiés en 1910 dans un ouvrage qui sert de référence : *Lehrbuch der Kristallphysik*. Il y introduit la notion de tenseur et donne la première théorie de l'élasticité des matériaux.

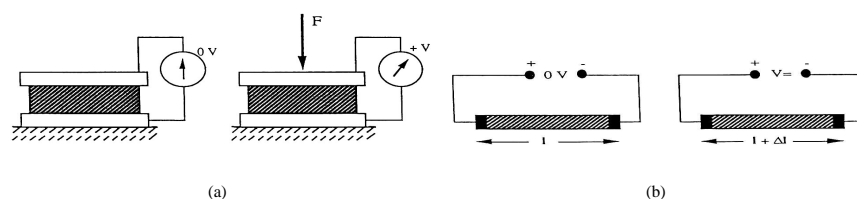


FIG. 9.1: Effet piézoélectrique, a) effet direct, b) effet inverse [341]

Les applications industrielles importantes n'apparaissent cependant que beaucoup plus tard. C'est en 1917 que Paul Langevin construit un générateur d'ondes ultra sonores pour la mesure et la détection sous-marine. Peu de temps après, W. Cady propose l'utilisation du quartz pour le contrôle des fréquences dans les oscillateurs radioélectriques [341].

Pendant la seconde guerre mondiale, des groupes isolés aux USA, au Japon et en Union Soviétique découvrent que certaines céramiques, préparées par frittage de poudres d'oxydes métalliques, présentent des constantes piézoélectriques plus de 100 fois supérieures à celles des cristaux. Jusqu'en 1965, les recherches portèrent sur le développement de la famille des titanates de baryum, puis des zirconate-titanates de plomb (PZT), l'étude des structures des cristaux de perovskite, et des dopages possibles pour l'optimisation des propriétés.

Les premières exploitations commerciales de matériaux piézoélectriques sont japonaises, après la présentation en 1951 d'un appareil de détection des bancs de poissons. Depuis, les industriels de nombreuses autres nations se sont lancés dans l'aventure.

La piézoélectricité est présente partout, du satellite ou du laboratoire de recherche jusqu'à la cuisine familiale, de l'hôpital jusqu'au "vêtement" grand public, discrètement cachée à l'intérieur des filtres électroniques dont sont truffés nos téléviseurs, radios, lecteurs-enregistreurs audio et vidéo, dans un oscillateur de hautes performances, mais aussi dans un allume-gaz, à la base du fonctionnement d'un appareil d'échographie médicale ou d'un sonar, dans une montre, un téléphone portable ou un capteur pour l'automobile. Sans oublier, bien sûr, la fameuse "cale piézo" que tout microscopiste connaît.

9.1.2 Approche cristallographique

L'effet piézoélectrique ne peut s'observer que dans un certain nombre de cristaux non conducteurs dans lesquels existe une anisotropie qui privilégie un axe d'apparition des charges, l'axe de polarisation [341]. C'est l'arrangement des ions, chargés positivement et négativement qui, dans certaines structures cristallines, sont à l'origine de l'apparition de charges de polarisation lorsqu'elles subissent une déformation mécanique : le déplacement des barycentres des charges positives et négatives provoque l'apparition de moments dipolaires dans la structure. Les cristaux susceptibles de présenter un effet piézoélectrique doivent être dépourvus de centre de symétrie (fig. 9.2) Sur les 32 classes cristallines existant dans la nature, 21 ne présentent pas de centre de symétrie, mais, parmi celles-ci, 20 seulement sont piézoélectriques.

9.1.3 La ferroélectricité

Parmi les vingt classes cristallines piézoélectriques, 10 possèdent une polarisation rémanente en l'absence de champ électrique externe appliqué. L'application d'un champ électrique \mathbf{E} provoque l'apparition d'une polarisation \mathbf{P} et la représentation graphique de $|\mathbf{P}|$ en fonction de $|\mathbf{E}|$ est une courbe analogue au cycle d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques (fig. 9.3). C'est le cycle d'hystérésis ferroélectrique. Il se caractérise par une polarisation maximum P_m , un champ coercitif E_c pour lequel la polarisation spontanée s'inverse et une polarisation rémanente P_r en l'absence de champ électrique appliqué [8]. Les composés obtenus par frittage, les céramiques piézoélectriques, ne présentent pas l'anisotropie nécessaire à l'apparition d'un moment dipolaire global. L'orientation aléatoire des cristaux élémentaires doit être corrigée par l'ap-

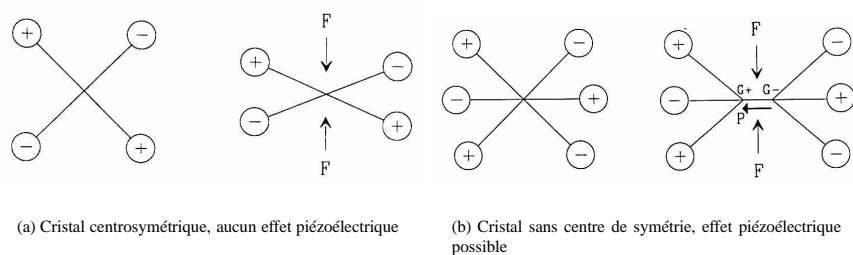


FIG. 9.2: Conditions de symétrie pour un effet piézoélectrique possible ([341])

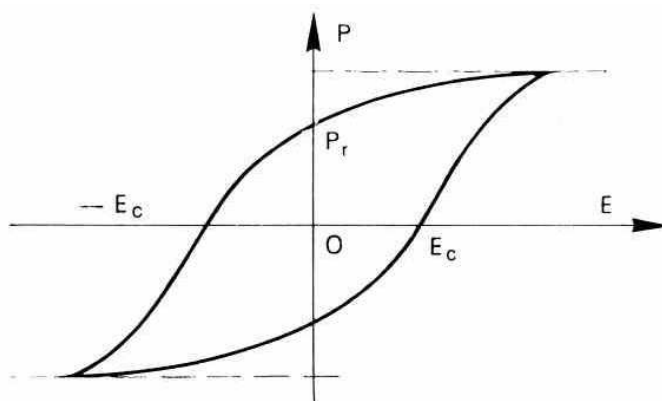


FIG. 9.3: Cycle d'hystérésis ferroélectrique ([342])

plication d'un champ intense, appelé *champ de polarisation*, qui leur confère le caractère ferroélectrique nécessaire à l'exploitation de leurs propriétés piézoélectriques.

Le processus de polarisation consiste en l'application à chaud, à une température située au-delà du "point de Curie" ferroélectrique (température critique au-delà de laquelle l'orientation des cristaux –la polarisation– disparaît), d'un champ électrostatique de quelques kV/mm , puis de leur refroidissement en présence de ce même champ. Cette opération est assez délicate pour une céramique épaisse. Une couche mince de l'ordre du micron se contentera de quelques volts. Elle risque corrélativement d'être dépolarisée ou inversée par la même très basse tension.

En général, dans de tels composés, il se produit une altération des propriétés piézoélectriques. Celle-ci se fait, soit progressivement par suite d'une lente relaxation au cours du temps des contraintes internes engendrées par le processus de polarisation, soit à la suite d'une exposition à une température au moins égale à la température de Curie. Selon leur plus ou moins grande facilité à se dépolariser, on peut classer, de façon sommaire, les différentes nuances de céramiques piézoélectriques en matériaux "durs" et "doux". Les matériaux doux tendent à se dépolariser plus facilement, par exemple sous l'effet d'une contrainte élevée.

Les matériaux tels que le quartz, qui ne sont pas ferroélectriques, n'ont pas besoin d'être polarisés pour que l'effet piézoélectrique soit présent.

9.2 Équations de base de la piézoélectricité

9.2.1 Variables de la piézoélectricité

Le phénomène piézoélectrique est donc le résultat d'un couplage entre les propriétés élastiques et les propriétés électriques de certaines structures cristallines, anisotropes et ne présentant pas de centre de symétrie. Les équations piézoélectriques expriment le lien entre les variables mécaniques que sont le *tenseur des déformations relatives* S et des contraintes T et les variables électriques, vecteur excitation électrostatique D et champ électrique E . Ce sont les applications qui imposent le choix des variables.

La poursuite de cette étude, nécessite l'examen du comportement élastique des matériaux, notamment au niveau des relations contraintes — déformations, puis de la polarisation électrique des milieux diélectriques. Nous n'entrerons pas dans les détails décrits dans les références [343, 344] pour les coefficients élastiques et électrostatiques. Nous rappellerons simplement que le comportement élastique des matériaux obéit à la loi de Hooke généralisée reliant les contraintes et les déformations. Celle-ci est supposée valable pour de petites déformations dans les limites d'élasticité des matériaux. Elle admet que les composantes des contraintes soient des fonctions linéaires des composantes des déformations. Cette hypothèse permet donc un traitement tensoriel des problèmes d'élasticité.

9.2.2 Caractéristiques piézoélectriques

9.2.2.1 Relations entre grandeurs mécaniques et électriques. Effet direct, effet inverse

Les caractéristiques piézoélectriques traduisent le couplage entre les variables mécaniques et électriques, dans certains matériaux, obligatoirement anisotropes. Avec l'hypothèse de linéarité, on peut écrire ces relations sous différentes formes, selon que l'on veut décrire l'effet direct ou l'effet inverse :

Apparition d'une polarisation P sous l'effet d'une déformation S à champ électrique constant

$$P = e S \quad (\text{effet direct}) \quad (9.1)$$

où e est le tenseur des constantes piézoélectriques, traduisant la proportionnalité entre la charge électrique et la déformation. Elles s'expriment en C/m^2 .

Apparition d'une polarisation P sous l'effet d'une contrainte T à champ électrique constant

$$P = d T \quad (\text{effet direct}) \quad (9.2)$$

d est le tenseur des constantes piézoélectriques traduisant la proportionnalité entre la charge et la contrainte. Leur unité est le C/N .

Apparition d'une contrainte T sous l'effet d'un champ électrique appliqué E à déformation nulle

$$T = -e' E \quad (\text{effet inverse}) \quad (9.3)$$

e' est la transposée de la matrice des constantes piézoélectriques e , exprimées en $N/V.m$.

Apparition d'une déformation S sous l'effet d'un champ électrique appliqué, à effort constant

$$S = d' . E \quad (\text{effet inverse}) \quad (9.4)$$

d' est la transposée de la matrice des constantes piézoélectriques d , dont les unités sont données en m/V .
Remarque : suivant les relations dans lesquelles ils interviennent, les mêmes coefficients sont exprimés dans des unités différentes.

9.2.2.2 Équations de la piézoélectricité

Nous avons décrit ci-dessus trois types de phénomènes dans les matériaux : leur comportement élastique, sous la forme des relations contraintes-déformations, l'apparition de charges sous l'influence d'un champ électrostatique externe dans les milieux diélectriques et, pour certains cristaux anisotropes, les couplages piézoélectriques. En réalité, pour les matériaux piézoélectriques ces phénomènes ne sont pas dissociables. L'hypothèse de leur linéarité dans les limites élastiques des matériaux et pour les déformations de faible amplitude permet d'appliquer le principe de superposition des effets. Les huit équations d'état s'écrivent alors sous la forme :

Effet piézoélectrique direct	Effet piézoélectrique inverse
$\mathbf{D} = \epsilon^T \mathbf{E} + \mathbf{d} \mathbf{T}$	$\mathbf{S} = s^E \mathbf{T} + \mathbf{d}' \mathbf{E}$
$\mathbf{E} = \beta^T \mathbf{D} - \mathbf{g} \mathbf{T}$	$\mathbf{S} = s^D \mathbf{T} + \mathbf{g}' \mathbf{D}$
$\mathbf{D} = \epsilon^S \mathbf{E} + \mathbf{e} \mathbf{S}$	$\mathbf{T} = \mathbf{c}^E \mathbf{S} - \mathbf{e}' \mathbf{E}$
$\mathbf{E} = \beta^S - \mathbf{h} \mathbf{S}$	$\mathbf{T} = \mathbf{c}^D \mathbf{S} - \mathbf{h}' \mathbf{D}$

TAB. 9.1: Équations de la piézoélectricité.

Dans ce tableau, les lettres majuscules en exposant indiquent la variable maintenue constante. Le t minuscule en exposant indique la matrice transposée. Ainsi, ϵ^T représente le tenseur des coefficients de permittivité électrique à contrainte maintenue constante, \mathbf{d}' est la transposée de la matrice des coefficients piézoélectriques \mathbf{d} . De nouveaux coefficients apparaissent :

- Le tenseur des coefficients \mathbf{g} (matrice 3, 6), qui sont des constantes piézoélectriques traduisant la proportionnalité entre la contrainte et le champ à induction constante, en $V.m/N$ dans le cas de l'effet piézoélectrique direct (calcul du champ), ou en m_2/C , dans le cas du calcul de la déformation (effet inverse)
- Le tenseur des coefficients \mathbf{h} (matrice 3, 6), traduisant la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante. Les unités de ces coefficients sont le V/m pour l'effet direct, ou le N/C pour l'effet inverse.

9.2.2.3 Remarque sur les symétries cristallines

Les symétries d'orientation cristallines, c'est à dire les opérations de symétrie ou de rotation qui laissent inchangées les propriétés des matériaux, permettent de réduire le nombre de coefficients indépendants. Pour un cristal, les symétries possibles sont :

- Rotation directe de $2\pi/p$ autour d'un axe, p étant égal à 1, 2, 3, 4 ou 6, ou inverses (rotation de $2\pi/p$ par rapport à un axe + symétrie par rapport à un point sur l'axe)
- Symétrie par rapport à un plan, notée m

Ces symétries définissent 32 classes cristallines. Une description de ces classes cristallines, est détaillée dans les références [345] et [346].

Considérons les lois de transformation des composantes d'un tenseur \mathcal{T} lors d'un changement de coordonnées orthogonales : pour écrire les composantes t'_{ij} de \mathcal{T} dans un système d'axes ox'_i , de vecteurs unitaires \mathbf{e}'_i à partir des composantes t_{ij} de ce tenseur \mathcal{T} dans un système d'axes ox_i , de vecteurs unitaires \mathbf{e}_i , on écrit la matrice de transformation dont les composantes sont les cosinus directeurs du changement d'axes $a_{ij} = \cos(\alpha'_{xi}, \alpha_{xj})$. On a :

$$t'_{ij} = a_{ik} a_{jl} t_{kl} \quad (9.5)$$

Dans le cas où cette transformation correspond à une opération de symétrie dans le cristal, laissant invariantes ses propriétés, on a $t'_{ij} = t_{ij}$.

Dans le cas où le cristal possède un centre de symétrie, la matrice de transformation s'écrit :

$$[a_{ij}] = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \quad (9.6)$$

Pour les coefficients à nombre impair d'indices, comme par exemple pour les coefficients piézoélectriques (qui ont trois indices avant prise en compte des conditions de symétrie des tenseurs des déformations), on obtient $e_{ijk} = -e_{ijk}$, ce qui signifie qu'ils sont tous nuls. On vérifie ainsi qu'un cristal possédant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique. Il en est de même pour les matériaux isotropiques [346].

9.2.3 Autres caractéristiques

Couplage électromécanique

D'autres caractéristiques comme le couplage mécanique donnent une indication sur la capacité du matériau piézoélectrique à effectuer la conversion électromécanique. Les différents coefficients de couplage sont définis dans les références [343, 345, 347, 348].

$$k_p = k_{31} \sqrt{\frac{2}{1 - \sigma^E}} \quad \text{avec} \quad \sigma^E = \text{coefficient de Poisson} \quad (9.7)$$

$$\sigma = \frac{s_{12}}{s_{11}} \quad \text{et} \quad k_1 = h_{33} \sqrt{\frac{e_{33}^S}{c_{33}^D}} \quad (9.8)$$

On utilise l'un ou l'autre de ces coefficients suivant la forme de l'élément piézoélectrique utilisé. Par exemple, le coefficient de couplage longitudinal intrinsèque, k_{33} , est utilisé pour les couches épaisses vibrant suivant la direction de polarisation. On choisit le coefficient de couplage transverse, k_{15} , pour les pièces vibrant dans la direction transversale perpendiculaire à la direction de polarisation. k_p est utilisé pour les vibrations transversales des disques minces perpendiculaire à la direction de polarisation et k_t , pour les vibrations suivant la direction de polarisation des pièces minces. Pour plus de détails le lecteur est invité à se référer aux références [342, 345].

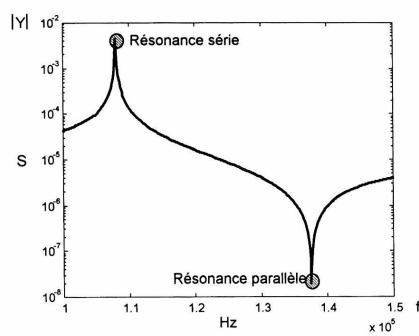
9.3 Caractérisation dynamique : facteur de pertes et coefficient de surtension. Schéma électrique équivalent

Quand un élément piézoélectrique est soumis à un champ électrique alternatif en régime sinusoïdal, il présente une impédance électrique et peut être représenté par un schéma électrique équivalent. La courbe de l'impédance, ou de l'admittance en fonction de la fréquence (9.4) met en évidence la présence de deux fréquences, f_a , pour laquelle l'admittance du système est minimum, et f_r , pour laquelle l'admittance est maximum.

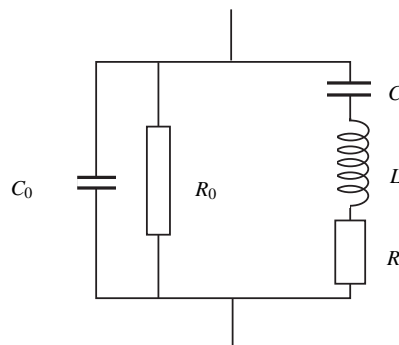
f_a est appelée la fréquence d'antirésonance, f_r est la fréquence de résonance, pour laquelle les amplitudes de vibration de l'élément piézoélectrique sont maximum. La forme la plus courante de circuit électrique associé à cette courbe est un circuit oscillant *RLC* du type de celui de la figure 9.4. La capacité C_0 caractérise l'élément piézoélectrique, considéré comme un simple condensateur (en faisant abstraction des propriétés piézoélectriques), dont la permittivité du diélectrique serait égale à celle de la céramique. R_0 est une résistance qui représente les pertes diélectriques. Elle permet de définir le coefficient de pertes diélectriques par la relation, dans laquelle ω représente la pulsation en rad/s :

$$\tan \delta = \frac{1}{RC_0\omega} \quad (9.9)$$

La valeur très élevée de R_0 permet de souvent la négliger dans la représentation du circuit électrique équivalent.



(a) Courbe d'admittance d'un élément piézoélectrique



(b) Circuit électrique équivalent [347]

FIG. 9.4:

Les parties C_0 et R_0 représentent la partie parallèle, ou branche bloquée, du circuit oscillant. La branche R , L , C est appelée la branche motionnelle. R représente les pertes mécaniques dans le matériau. La self L est proportionnelle à la masse de la céramique. La capacité C est proportionnelle à la constante élastique s . En fait, les schémas électriques ou électromécaniques reposent sur l'analogie électromécanique représentée dans le tableau ci-dessous, repris dans la thèse de R. Le Letty [348].

Grandeurs physiques	Grandeurs mécaniques	Grandeurs mécaniques (mouvement de rotation)
Capacité $C(F)$	Élasticité $c(m/N)$	Inverse du moment de torsion $l/(k \cdot m^2/M)$
Inductance $L(H)$	Masse $m(kg)$	Moment d'inertie $j(kg \cdot m^2)$
Charge électrique $q(C)$	Amortissement $c(kg/s)$	Amortissement $c(kg \cdot m/s)$
Courant $i(A)$	Vitesse $v(m/s)$	Vitesse angulaire $\Omega(rad/s)$
Diff. de Potentiel $\phi(V)$	Force $F(N)$	Couple $T(Nm)$

TAB. 9.2: Analogies électromagnétiques

L'acuité de la résonance est définie, comme pour tous les circuits résonnants, par le coefficient de surtension :

$$Q = \frac{1}{RC\omega_r} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad \text{de la branche motionnelle} \quad (9.10)$$

ω_r est la pulsation correspondant à la fréquence f_r . De même, si l'on définit de façon classique, la bande passante Δf comme l'écart des fréquences de part et d'autre du pic de résonance, pour un affaiblissement de 3 dB, on a $Q = f_r/\Delta f$. Les céramiques actuelles peuvent atteindre des valeurs de Q de 2000. On démontre d'autre part que le coefficient de couplage k est relié aux capacités C et C_0 par la relation :

$$k^2 = \frac{C}{C + C_0} \quad (9.11)$$

9.4 Exemples de matériaux piézoélectriques

On peut classer les matériaux présentant des propriétés piézoélectriques ou ferroélectrique selon trois familles : les monocristaux, les céramiques et les polymères piézoélectriques.

Parmi les cristaux, il faut citer les plus connus que sont le quartz et la tourmaline. Le quartz est un système trigonal, de masse volumique $2,65 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, très rigide : il possède un axe d'ordre 3, l'axe optique ($p = 3$, propriétés inchangées lors de rotations de $2\pi/3$ autour de l'axe optique) et trois axes d'ordre 2, perpendiculaires à l'axe optique et disposés à 120° les uns par rapport aux autres (axes électriques). Il appartient à la classe cristalline 18. La tourmaline est un cristal de la classe 3, qui présente trois plans de symétrie dont l'intersection est un axe d'ordre 3.

Le quartz est utilisé pour sa stabilité (bases de temps) et pour sa grande rigidité, d'où les applications dans la haute fréquence et dans les filtres. La tourmaline est remarquable pour la gamme de température dans laquelle elle peut être utilisée. Elle est cependant chère et de faible sensibilité.

Les céramiques sont des corps polycristallins, formés d'un composé de monocristaux possédant des propriétés ferroélectriques, obtenu par frittage. Ce sont des titanates, niobates, zirconates de plomb, calcium et baryum. Parmi ces matériaux, les plus connus sont les *PZT* (titanates - zirconates de plomb). Les propriétés d'anisotropie de ces matériaux sont obtenues par l'orientation de ces cristaux en appliquant un champ électrique de l'ordre de quelques kV/mm .

Pour une stabilité chimique comparable à celle du quartz, les céramiques piézoélectriques présentent des coefficients piézoélectriques de valeurs plus de 100 fois supérieures, ce qui leur donne des coefficients de couplage élevés. Elles permettent d'autre part de nombreuses variations de leur composition.

Par suite de leurs performances, les domaines d'utilisation des céramiques piézoélectriques sont extrêmement nombreux. Elles se présentent sous de nombreuses formes : en couche mince, d'épaisseur de l'ordre du $1/10^{\text{ème}}$ de micron jusqu'à $10 \mu\text{m}$. Des travaux sont également en cours dans les laboratoires sur les techniques de dépôt en couches épaisses pour réaliser des stators de micromoteurs par des techniques collectives de fabrication ou sous forme de composés multicouches pour diminuer les tensions d'alimentation. Pour des applications d'imagerie, le plus souvent médicale, mais également pour des microactionneurs, elles se présentent également sous la forme de composites résine-céramique, appelés piézocomposites de connectivité 1-3 [349, 350].

Pour terminer, nous mentionnerons les polymères piézoélectriques, parmi lesquels le *PVDF* (polyfluorure de vinylidène), qui sont des polymères semi-cristallins comprenant une phase amorphe, qui donne les propriétés mécaniques et une phase cristalline pour les propriétés piézoélectriques. Ces polymères existent sous deux formes différentes :

- sous forme de film monoaxial, où la résistance mécanique et les coefficients piézoélectriques sont les plus élevés dans le sens de l'étirage (sous un champ électrique intense de $40 \text{ kV}/\mu\text{m}$),
- sous forme de film biaxial : la résistance mécanique est élevée dans toutes les directions et les coefficients piézoélectriques d_{31} et d_{32} sont égaux. d_{33} est égal à -30 pC/N et d_{31} à 20 pC/N à température ambiante.

Les épaisseurs obtenues varient de 0.3 à quelques centaines de microns. Les applications des films *PVDF* sont les détecteurs acoustiques ou pyroélectriques, les transducteurs électro-acoustiques (haut-parleurs) et les actionneurs (ventilateurs, miroirs à focale variable, interrupteurs opto-mécaniques).

9.5 Usage des matériaux piézoélectriques en microscopie champ proche

La piézoélectricité a accompagné dès ses premiers jours l'évolution des microscopes à sonde locale. Elle a même été présente bien avant que l'on soit capable de construire le premier microscope. E. H. Synge déjà considéré comme l'inventeur de la microscopie optique en champ proche, [208] (voir chapitre 7) proposa en 1932 l'usage de matériaux piézoélectriques afin de contrôler avec précision la distance séparant collecteur et échantillon [351]. La puissance du matériau piézoélectrique est sa capacité à se dilater, se comprimer et plus généralement se déformer de manière répétitive et avec une résolution subnanométrique.

Il est effectivement aisé de contracter un élément piézoélectrique de quelques dixièmes d'angströms sans grande difficulté ; ce sont les bruits électronique et thermique qui fixeront la résolution.

Notons que les matériaux piézoélectriques sont utilisés de deux manières différentes en microscopie à sonde locale. Ils fonctionnent :

- soit en régime quasi-statique comme cale piézoélectrique pour assurer le balayage de l'objet et le positionnement de la pointe,
- soit en régime dynamique (oscillant), afin d'amener la fibre optique (ou le microlevier) à vibrer dans les configurations faisant appel au *tapping-mode* ou aux forces de cisaillement (voir chapitres 7 et 8).

Dans les deux cas, les matériaux mis en œuvre sont le quartz et les céramiques de type *PZT*.

9.5.1 Matériaux piézoélectriques comme dispositifs de balayage

Toutes les configurations présentées dans le chapitre 7 ont ceci en commun : elles ont besoin de déplacements micro et nanométriques en translation pour assurer le balayage en x et y et l'approche en z entre la pointe et l'échantillon.

La première configuration de microscope tunnel électronique faisait appel à un trièdre en quartz permettant des déplacements dans les trois directions (voir fig. 9.5). Cette configuration souffrait de nombreux défauts liés d'une part à la faible sensibilité du quartz et à la forme même du dispositif propre à générer et entretenir des modes de vibration de poutre. Très rapidement, ce système a été remplacé par le tube en céramique de type *PZT* dont le principe de fonctionnement est décrit dans le paragraphe 9.5.1.1. D'autres solutions ont été également développées. Elles sont généralement basées sur la combinaison plus ou moins intégrée de cales piézoélectriques associées afin de créer un actionneur triaxe. Ces solutions plus coûteuses et encombrantes intègrent souvent des dispositifs de correction d'hystérésis par adjonction d'un capteur capacitif. Le fabricant *Queensgate* fournit des cales permettant des déplacements de plusieurs microns quasi exempt d'hystérésis. Si de fortes amplitudes de déplacement sont nécessaires, la technologie *inchworm* développée par *Burleigh* est à préférer. Elle permet des excursions de plusieurs centimètres grâce à un procédé de reptation séquentielle de trois tubes piézoélectriques solidaires, en céramique piézoélectrique et enserrant un tube également en céramique. Le déplacement n'est pas sans rappeler la reptation d'un lombric ... L'inconvénient de cette technique utilisée dans certains STM commerciaux et en SNOM est l'effet de recul lorsque les cylindres se contractent sur le tube central. Les conséquences de ce comportement saccadé peut être minimisé en choisissant une configuration adéquate. Il n'a à notre connaissance pas été réellement corrigé.

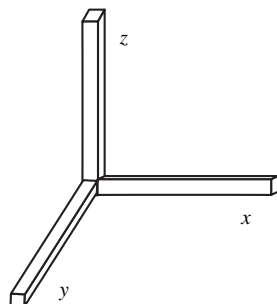


FIG. 9.5: Trièdre en quartz assurant les déplacements suivant les 3 directions x , y et z

9.5.1.1 Le tube piézoélectrique comme actionneur triaxe

Le tube piézoélectrique est sans aucun doute le moyen le plus répandu pour assurer des déplacements dans les trois directions de manière simple, efficace et précise. Le principe consiste

- à métalliser intérieurement et extérieurement un tube piézoélectrique généralement en *PZT*. Le métal est de l'aluminium, du chrome, du nickel ou de l'argent ;
- à découper l'électrode extérieure en quatre segments de surface égale soit par voie chimique à l'acide nitrique dilué (procédé répandu mais déconseillé car les céramiques présentent une certaine porosité), soit par abrasion mécanique au moyen d'une meule très fine, (le fournisseur peut se charger de cette opération) ;
- d'appliquer des tensions en push-pull ($+V_x, -V_x; +V_y, -V_y;$) sur les électrodes opposées et une tension de référence $+V_r$ sur l'électrode interne (souvent la masse).

L'application des champs électriques de signe opposé entraîne une déformation du matériau comme indiqué sur la figure 9.6 *a* et *b*. Puisque les parties opposées du tube sont soumises à des différences de potentiel $V_x - V_r, -V_x - V_r; V_y - V_r, -V_y - V_r$, le tube subira simultanément un allongement et une contraction sur la partie opposée. Le résultat sera une légère courbure du tube permettant d'induire des déplacements parfaitement contrôlés suivant x et y . Il est donc possible de générer très facilement des allongements allant du nanomètre à plusieurs dizaines de microns. Le déplacement selon z (c'est-à-dire le long de l'axe du cylindre) est obtenu en ajoutant sur l'électrode interne (ou les quatre électrodes externes) une tension déterminée qui se traduira par un allongement ou une contraction global du tube (voir équation 9.12).

La géométrie habituelle d'un tube est quelques centimètres de long, une épaisseur de 0,6 à 1 *mm* et un diamètre compris entre 5 *mm* à quelques centimètres. L'allongement du tube est lié au coefficient de charge d_{31} et la relation entre l'élongation ΔL , la longueur du tube L et l'épaisseur e , quand il est soumis à une différence de potentiel V s'écrit :

$$\Delta L = d_{31} V \frac{L}{e} \quad (9.12)$$

La valeur $L/e = 50$ est proche du maximum réalisable, ce qui conduit par exemple pour le modèle *Quartz et Silice, P4 68* [342] à des valeurs de déplacement :

- pour $V = 1000 \text{ volts}$, $\Delta L = -10 \text{ microns}$
- pour $V = 1 \text{ volt}$, $\Delta L = -10 \text{ nanomètres}$

9.5.1.2 Amélioration de la technique

On sait qu'il est possible d'empiler des disques en céramique, ceux-ci montés mécaniquement en série et électriquement en parallèle vont ajouter leurs déformations, augmentant ainsi l'allongement global. De la même manière, il est possible de combiner n tubes identiques comme indiqué sur la figure 9.6 (dans ce cas $n = 2$) afin d'augmenter la longueur globale du déplacement, et d'autre part de compenser d'éventuels défauts de linéarité de balayage en jouant sur les polarités des différentes électrodes. Les tubes sont simplement assemblés au moyen d'un joint de colle époxy ou cyanoacrylate. L'électrode externe est alors composée de $4 \times n$ segments dont la combinaison électrique peut être plus ou moins sophistiquée en fonction de l'effet désiré.

9.5.1.3 Connection des fils sur les électrodes

Des précautions doivent être prises pour assurer la connection des électrodes. La température de Curie des matériaux *PZT* est généralement basse (entre 150 et 300°C) la dépolarisation intervenant bien avant ces valeurs, il est déconseillé de procéder par soudure à l'étain. Une colle époxy conductrice est la solution à privilégier, malgré la durée de polymérisation.

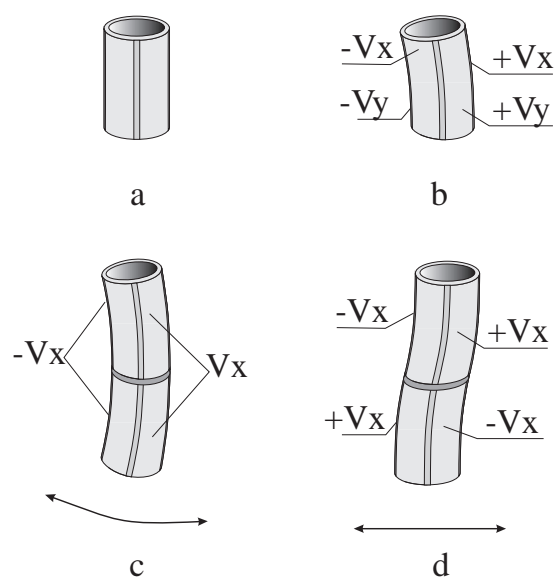


FIG. 9.6: Déformations d'un tube piézoélectrique en fonction de la combinaison choisie d'excitation ; en a et b, un seul élément au repos et excité ; en c, la dissymétrie de l'excitation entraîne un déplacement résultant qui n'est pas rigoureusement linéaire, par contre en d, le problème est résolu.

9.5.1.4 Compensation thermique

Un autre exemple d'assemblage de tubes piézoélectriques est présenté sur la figure 9.7. Il permet de s'affranchir de la dérive thermique des matériaux. En effet, la microscopie en champ proche souffre en général d'une trop grande sensibilité aux variations de température. Dans cet assemblage mécanique de deux tubes concentriques, la dilatation du tube extérieur compense exactement celle du tube intérieur. De plus, le déplacement vertical global résultant est le double du déplacement d'un seul tube. Des combinaisons jusqu'à 8 tubes concentriques ont été tentées. La gestion des tensions à appliquer devient toutefois délicate.

9.5.2 Matériaux piézoélectriques comme dispositifs vibrants

L'autre domaine d'application est l'utilisation de pastilles piézoélectriques ou de diapasons comme dispositifs d'excitation mécanique. Par exemple, la figure 9.8 montre une configuration dans laquelle une pastille céramique en *PZT* de quelques millimètres de diamètre est excitée au moyen d'une source de tension alternative à quelques dizaines de kHz. La vibration mécanique est alors transmise à la fibre optique qui se comporte alors comme une poutre vibrante encastrée. Une autre application est décrite dans le détail dans le chapitre 10. Il s'agit de détecter l'amortissement des forces de cisaillement au moyen d'un diapason d'horloger ou réalisé à partir d'un assemblage de plaquettes de *PZT*. La technique utilisant les diapasons en quartz est aujourd'hui aussi incontournable que l'usage des dispositifs de balayage à base de *PZT*.

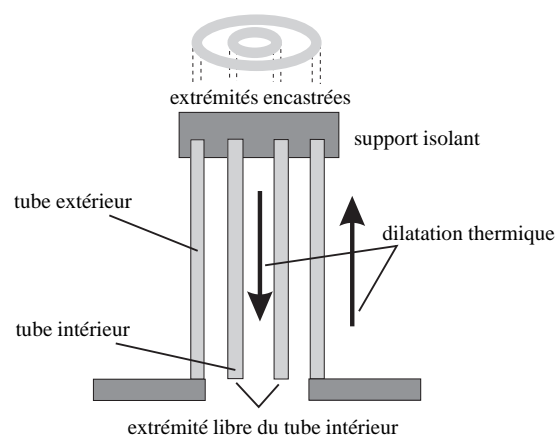


FIG. 9.7: Assemblage de tubes permettant une compensation de la dérive thermique

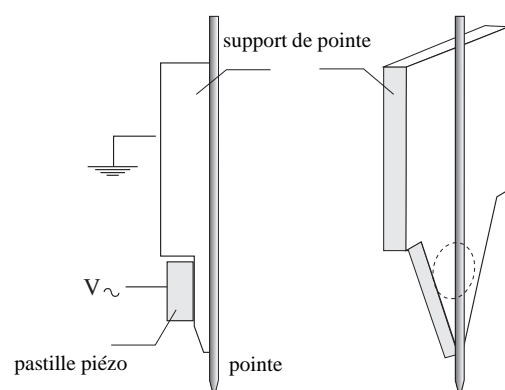


FIG. 9.8: Mise en vibration d'une fibre au moyen d'une pastille piézoélectrique

Chapitre 10

Détection des forces de friction et de cisaillement à l'aide d'un diapason en quartz

Sommaire

10.1 Introduction	189
10.2 Modèle de l'oscillateur	189
10.2.1 Constante de raideur statique d'un bras du diapason	190
10.2.2 Modes de courbure des bras du diapason	191
10.2.3 Modèle de l'oscillateur harmonique avec une masse effective	193
10.2.4 Pourquoi utiliser un diapason plutôt qu'un simple levier?	197
10.3 Le courant piézoélectrique	197
10.4 Détection et calibration du signal	199
10.5 Limites thermodynamiques à la détection de force	202
10.6 Détection des forces de friction et de cisaillement	204
10.7 Réponse de la boucle fermée	209
10.8 Conclusion	213

10.1 Introduction

Les diapasons en quartz sont particulièrement réputés pour leur facteur de qualité mécanique très élevé (de 10^3 à 10^5) ce qui les rend sensibles à des forces de friction et de cisaillement très petites, inférieures au pN , lorsqu'ils sont excités à leur fréquence de résonance (10^4 à $5 \cdot 10^6$ Hz). La mesure de l'amplitude d'oscillation utilise l'effet piézo-électrique naturellement présent dans le cristal de quartz, conduisant à un signal électrique proportionnel aux forces appliquées. Petits, solides, d'utilisation simple comparée aux systèmes de détection optique, ils sont principalement utilisés comme détecteur de force en microscopie acoustique [352], en microscopie à force [353] atomique [354, 355], magnétique [356], en magnétométrie [357] et bien sûr en microscopie en champ proche optique [358, 359]. Ils ont été exploités également dans le but de créer des structures semiconductrices nanométriques avec une force parfaitement contrôlée [360].

Ce chapitre présente le diapason en quartz, son utilisation en microscopie à force et un état de l'art des mesures à faible bruit des forces de friction et de cisaillement inférieures au pN .

10.2 Modèle de l'oscillateur pour un diapason, constante de raideur

Nombre de diapasons ont été développés pour exploiter les résonances mécaniques que sont les modes de flexion, d'extension, de torsion et de cisaillement. La sensibilité en fréquence de ces modes aux perturbations extérieures (surcharge massique, pression ou variation de température, par exemple) rend les oscillateurs à quartz adaptés à la technologie des capteurs. Bien que tous les modes de résonances cités

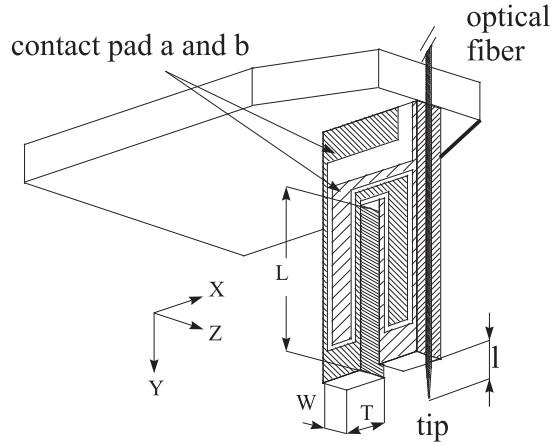


FIG. 10.1: Schéma représentant le diapason de quartz avec la fibre collée le long de l'un de ses bras. Les deux aires grisées représentent les deux électrodes métalliques A et B qui collectent les charges piézo-électriques. Les axes X, Y, Z du cristal sont également représentés. Du fait de la symétrie du cristal, la polarisation piézoélectrique est uniquement engendrée dans le plan XY. La base du diapason est collée sur un support comprenant le système de préamplification électronique. Le plan $y = 0$ est défini comme étant celui de la base du diapason.

ci-dessus puissent être utilisés, nous avons choisi de nous concentrer sur des mesures de force à partir des modes de flexion des bras d'un diapason miniature en cristal de quartz.

10.2.1 Constante de raideur statique d'un bras du diapason

Le bras du diapason sur lequel est fixée la pointe est une poutre encastrée de longueur L , d'épaisseur T et de largeur W comme le montre la figure 10.1. Il se déforme périodiquement suivant l'axe X et il est supposé être fixé de façon rigide dans le plan $y = 0$. Une telle vibration mécanique est connue sous le nom de « mode de flexion plane » d'un diapason. Nous supposons que :

- la longueur de la pointe dépassant du bras est suffisamment courte pour être considérée comme infiniment rigide et se comporter comme un capteur parfait des forces de cisaillement selon X ,
- la pointe se trouve dans le plan $y = L$,
- la partie de la fibre optique qui est collée sur le bras soit suffisamment légère pour ne pas modifier de façon significative la raideur de la poutre.

Si une force F est appliquée le long de l'axe X à $y = L$, le bras se courbe selon X . Le rayon de courbure $R(y)$ du grand axe de la poutre (*i.e.* l'axe qui ne subit pas d'effort) est donné à une position y de l'axe Y par [361] :

$$\frac{1}{R(y)} = \frac{M(y)}{EI_{IN}}, \quad (10.1)$$

où $M(y)$ est le moment de la force de flexion, E est le module d'élasticité (*i.e.* le module de Young) du matériau piézoélectrique du diapason et $I_{IN} = \int x^2 dx dz$ est le moment d'inertie d'un des bras. Dans le cas d'une poutre homogène ayant une coupe transversale WT rectangulaire, le moment d'inertie vaut $I_{IN} = WT^3/12$ [361]. Pour de petites amplitudes de courbure, nous pouvons écrire $1/R \cong \partial^2 u / \partial y^2$ où

$u(y)$ représente la déformation de la poutre qui est définie comme le déplacement du bras par rapport à sa position de repos qu'est l'axe Y . Dans ces conditions l'équation 10.1 devient :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{M(y)}{EI_N} . \quad (10.2)$$

Dans le cas d'une déformation statique, le moment de la force de flexion est uniquement dû à F et vaut $M(y) = (L - y)F$. La déformation statique $u(y)$ est alors obtenue de façon triviale en résolvant l'équation 10.2, ce qui donne :

$$u(y) = \left[\frac{2y^2(3L - y)}{(EWT^3)} \right] F \quad (10.3)$$

$$u(L) = x_L = \frac{4L^3}{(EWT^3)} F \quad (10.4)$$

$$u(y) = \left[\frac{y^2(3L - y)}{2L^3} \right] x_L . \quad (10.5)$$

L'équation 10.5 est une formulation de la déformation dans laquelle la force appliquée n'intervient pas de façon explicite. Le déplacement x_L de l'extrémité de la poutre qui correspond également à la position de la pointe est donné pour $y = L$ par l'équation 10.4 et dépend de la force appliquée F . La relation 10.4 montre que le bras se comporte comme un ressort avec une constante de raideur k_{stat} et opposant une force $F = k_{stat}x_L$ à un écart x_L de la position d'équilibre. Nous avons ici la première équation descriptive intéressante, à savoir la constante de raideur des bras du diapason :

$$k_{stat} = \frac{E}{4} W \left(\frac{T}{L} \right)^3 . \quad (10.6)$$

10.2.2 Modes de courbure des bras du diapason

Afin d'étudier les propriétés dynamiques de la poutre comme par exemple la fréquence de résonance, nous avons besoin d'établir en premier lieu l'équation du mouvement d'une tranche infiniment fine δy du bras. L'équation de Newton du mouvement de cet élément s'écrit :

$$\delta f = (\tau_S + \delta \tau_S) - \tau_S = \delta m \left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right) . \quad (10.7)$$

où $-\tau_S$ et $\tau_S + \delta \tau_S$ sont respectivement les forces de cisaillement selon X ressenties par la poutre dans les plans y et $y + \delta y$. $\delta m = \rho WT \delta y$ représente la masse de l'élément du bras et ρ la densité du matériau du diapason. À tout moment, la somme de l'ensemble des moments appliqués à l'élément de poutre δy est nulle, cette condition s'écrit :

$$(M + \delta M) - \delta M + (\tau_S + \delta \tau_S) dy + \frac{\delta f \delta y}{2} = 0 . \quad (10.8)$$

D'après l'équation 10.7, δf est proportionnel à δy , en conséquence le dernier terme de l'équation 10.8 peut être limité au premier ordre de δy . Sous la condition aux limites $\delta y = 0$, l'équation 10.8 se réduit à $\tau_S = -\partial M / \partial y$. Cette expression de τ ainsi que la limite $\delta y = 0$ pour l'équation 10.7 donne la nouvelle équation du mouvement :

$$\frac{\partial^2 M}{\partial y^2} + \rho WT \left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right) = 0 . \quad (10.9)$$

En se servant de la relation 10.2 qui relie l'amplitude $u(y)$ de vibration des bras du diapason dans le plan parallèle $Z = 0$, il nous reste l'équation habituelle du mouvement d'un levier en vibration :

$$\frac{\partial^4 u}{\partial y^4} + (\rho WT / EI_N) (\partial^2 u / \partial t^2) = 0 . \quad (10.10)$$

Considérons les solutions de l'équation 10.10 qui présentent une dépendance temporelle périodique $u = u_0 \exp(i\omega_n t)$ où $\omega_n = 2\pi f_n$ est une des fréquences de résonance du mode normal du bras. Dans ce cas, l'équation 10.10 se réduit à l'équation du mouvement d'un levier résonant :

$$\frac{\partial^4 u}{\partial y^4} = (\alpha_n)^4 u \quad (10.11)$$

$$(\alpha_n)^4 = \left(\frac{\rho W T}{EI_{IN}} \right) \omega_n^2. \quad (10.12)$$

L'équation différentielle 10.11 doit être résolue avec les conditions aux limites telles que $u(y=0) = 0$ et $\partial u / \partial y = 0$ imposées par le fait que le bras est solidaire de sa base. Pour un résonateur en oscillation libre, il faut ajouter les conditions supplémentaires $M(L) = 0$ et $\tau_S(L) = 0$. Ceci, en relation avec l'équation 10.2, implique que $[\partial^2 u / \partial y^2]_{y=L} = 0$. De plus, puisque $\tau_S = -\partial M / \partial y$, la dernière condition aux limites est donnée par $[\partial^3 u / \partial y^3]_{y=L} = 0$. La solution générale de l'équation 10.11 conduit à l'équation aux valeurs propres en α_n suivante :

$$\cos(\alpha_n L) \cosh(\alpha_n L) + 1 = 0. \quad (10.13)$$

Les valeurs de $\alpha_n L$ satisfaisant l'égalité 10.13 sont pour le mode fondamental et les cinq premières harmoniques :

$$\begin{aligned} \alpha_0 L = \eta_0 &= 1.87510 \\ \alpha_1 L = \eta_1 &= 4.69409 \\ \alpha_2 L = \eta_2 &= 7.85476 \\ \alpha_3 L = \eta_3 &= 10.99554 \\ \alpha_4 L = \eta_4 &= 14.13717 \\ \alpha_5 L = \eta_5 &= 17.27876. \end{aligned} \quad (10.14)$$

Pour des plus grandes valeurs de n , les modes propres peuvent être approchés par $\alpha_n L = \eta_n \cong n(2n+1)\pi$. D'après la définition de α_n donnée par la relation 10.12 et en se restreignant au cas des leviers rectangulaires pour lesquels $I = WT^3/12$, on obtient pour les fréquences de résonance :

$$\omega_n = 2\pi f_n = \eta_n^2 \left(\frac{T}{L^2} \right) \left(\frac{E}{12\rho} \right)^{1/2} \quad (10.15)$$

$$\omega_0 = 2\pi f_0 = 1.0150 \left(\frac{T}{L^2} \right) \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2}. \quad (10.16)$$

L'équation 10.16 est la deuxième équation importante donnant la fréquence de résonance du mode fondamental du diapason. Pour le cas réel dans lequel une fibre optique est collée le long du bras, la formule ci-dessus est seulement approximative. La fibre rend le levier plus rigide et nous pouvons nous attendre à ce que les fréquences de résonances soient plus élevées que celles données par la relation 10.16.

Comme nous le verrons dans les parties suivantes, la sensibilité du diapason est principalement déterminée par sa constante de raideur k_{stat} en plus de sa fréquence de résonance. Dans le but de concevoir un capteur de force optimal, nous devons tout d'abord cerner les valeurs désirées pour k_{stat} et f_0 et en déduire les dimensions correspondantes L , T et W des bras. Puisqu'un diapason est fabriqué par gravure d'un *wafer* de quartz d'épaisseur W , il est tout aussi préférable d'utiliser W comme un paramètre spécifié. En résolvant le système d'équation 10.6 et 10.16 en T et L , nous obtenons pour le capteur de forces les dimensions suivantes :

$$L = (1.0150/2\pi f_0)(4k_{stat}/EW)^{1/3}(E/\rho)^{1/2} \quad (10.17)$$

$$T = (1.0150/2\pi f_0)(4k_{stat}/EW)^{2/3}(E/\rho)^{1/2}. \quad (10.18)$$

L (mm)	T(mm)	W (mm)	f_0 (Hz)	k_{static} ($\mu\text{N/nm}$)
2,65	0,265	0,125	32 768	2,46
3,98	0,600	0,400	32 768	26,9
2,28	0,600	0,400	100 000	144,0

TAB. 10.1: Dimensions caractéristiques de quelques diapasons de quartz disponibles dans le commerce. Les paramètres utilisés sont : densité, $\rho = 2659 \text{ kg/m}^3$, module d'Young $E = 7,87 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$.

10.2.3 Modèle de l'oscillateur harmonique avec une masse effective

Lorsque le diapason est excité à sa fréquence de résonance, ses bras oscillent parallèlement à l'axe X . Dans cette partie, nous calculons la position de la pointe lorsque le diapason est excité mécaniquement. L'approche rigoureuse de ce problème serait d'établir les équations du mouvement dérivées de l'équation 10.10 avec en plus un terme de force dissipative pour tenir compte de l'absorption d'énergie par le système. Deux de ces équations doivent être écrites pour chacun des deux bras et elles doivent être reliées l'une à l'autre par un terme de couplage piézo-électrique conduisant le diapason à ne fonctionner que sur un seul mode résonant. La dynamique du système peut être décrite de façon tout à fait satisfaisante avec un modèle phénoménologique de l'oscillateur harmonique à une dimension efficace et plus simple. Pour des petites amplitudes $x_L(t)$, chaque bras du diapason peut être vu comme un ressort de constante de raideur k_{stat} . En conséquence $x_L(t)$ est solution d'une équation du mouvement d'un oscillateur harmonique effectif excité à la fréquence ω . L'équation du mouvement est donnée par :

$$m_0 \frac{\partial^2 x_L}{\partial t^2} + F_D + k_{stat} x_L = F \exp(i\omega t) , \quad (10.19)$$

avec m_0 la masse effective qui est à déterminer et F la force d'excitation mécanique. Cette force est habituellement ajustée en jouant sur la tension d'alimentation des électrodes du diapason ou sur l'excitation mécanique obtenue grâce à un piézo auxiliaire. F_D est un terme dissipatif proportionnel à la vitesse. Il représente une force de frottement qui s'oppose au mouvement des bras du diapason. Nous supposons que cette force de résistance est la somme des forces résultant de l'interaction due aux forces de cisaillement entre la pointe et l'échantillon et à la force de résistance interne correspondant aux pertes visqueuses dans le bras du diapason. Nous supposons pour le moment que F_D est une force de type visqueux qui peut être entièrement caractérisée par un paramètre phénoménologique γ qui a la dimension d'une fréquence :

$$F_D = m_0 \gamma \frac{\partial x_L}{\partial t} . \quad (10.20)$$

La masse effective m_0 est choisie de telle façon que la fréquence de résonance f_0 de cet oscillateur harmonique corresponde au mode résonant donné par l'équation 10.16. Cette condition est remplie si l'on écrit :

$$2\pi f_0 = \omega_0 = \left(\frac{k_{stat}}{m_0} \right)^{1/2} . \quad (10.21)$$

En remplaçant k_{stat} par son expression (égalité 10.6) et en utilisant la relation 10.16 pour $2\pi f_0$, la masse effective est donnée par :

$$m_0 = \frac{3m}{\eta_0^4} = 0.2427 m \quad (10.22)$$

où $m = \rho(LTW)$ est la masse de l'un des bras du diapason. L'équation du mouvement 10.19 est résolue de façon triviale dans le cas de faibles forces de frottement. Cette limite correspond à la condition réaliste $\gamma \ll \omega_0$. Dans ce cas, la dépendance temporelle de $x_L(t)$ est simplement en $x_L \exp(i\omega t)$. De l'équation 10.19 on tire :

$$x_L(t) = \exp(i\omega t) (F/m_0) / (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega) . \quad (10.23)$$

Finalement en combinant avec l'équation 10.20, la force de glissement devient :

$$F_D(t) = im_0\gamma\omega x_L(t) \quad (10.24)$$

$F_D(t)$ comme $x_L(t)$ présente un pic de résonance pour la fréquence f_0 . L'amplitude x_L de $x_L(t)$ est donnée par :

$$|x_L/x_{L0}| = \frac{\gamma\omega_0}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2]^{1/2}} \quad (10.25)$$

où $x_{L0} = F/\omega_0/(ik_{stat}\gamma)$ représente l'amplitude d'oscillation de la pointe à la résonance (*i.e.* pour $\omega = \omega_0$). L'équation ci-dessus montre que la réponse fréquentielle de ces amplitudes d'oscillation est de type lorentzien avec un maximum pour $\omega = \omega_0$. Ce résultat est vérifié en routine avec une très grande précision expérimentale comme le montre la figure 10.2.

Une résonance de type lorentzien peut être entièrement caractérisée par sa résonance, sa largeur à mi-hauteur et son amplitude maximum. Nous définissons alors le facteur de qualité Q tel que :

$$Q = f_0/FWHM \quad (10.26)$$

où $FWHM$ est la largeur à mi-hauteur du pic de résonance lorentzien des amplitudes d'oscillation de la pointe. Cette définition est pratique car $FWHM$ et f_0 sont contrairement à γ directement mesurables. À partir de cette définition, nous pouvons relier γ à $FWHM$ en résolvant l'équation en ω : $|x_L/x_{L0}| = 1/2$. La condition $|x_L/x_{L0}| = 1/2$ permet de trouver les fréquences à mi-hauteur. Le résultat est alors :

$$\gamma = 2\pi FWHM/\sqrt{3}. \quad (10.27)$$

À la résonance, l'amplitude de la pointe et la force de frottement ressenties par le diapason sont données à $\omega = \omega_0$ par :

$$x_{L0} = [\sqrt{3}Q_0/(ik_{stat})]F \quad (10.28)$$

$$F_{D0} = i[k_{stat}/(\sqrt{3}Q_0)]x_{L0}. \quad (10.29)$$

Notons que x_{L0} et F_{D0} sont déphasés de $\pi/2$. L'équation 10.28 montre que, pour de petites pertes (*i.e.* $\gamma \ll \omega_0$), le maximum d'amplitude de vibration x_{L0} est proportionnel à Q_0 . Cela s'est avéré être le cas expérimentalement pour un véritable diapason piézoélectrique en quartz [353,358]. L'équation 10.29 donne la force de résistance ressentie par le diapason en fonction de l'amplitude de vibration, elle ne dépend pas de façon explicite de la force d'excitation F . Elle démontre en fait qu'un diapason peut être utilisé comme un capteur de force dissipative. Cela est plus flagrant si l'on remarque que l'équation 10.29 est l'équation d'un ressort avec une constante de raideur effective k_0 donnée par le terme entre crochets :

$$k_0 = k_{stat}/(\sqrt{3}Q_0). \quad (10.30)$$

En excitant le diapason à sa résonance, cette constante de raideur effective est plus petite que la constante de raideur statique d'un facteur $\sqrt{3}Q_0$. Puisque Q_0 peut atteindre 10^3 , les bras du diapason, qui sont très rigides comparés aux leviers habituellement utilisés en microscopie à force atomique, peuvent donc être « dynamiquement plus souples ». Comme nous le verrons bientôt, cette augmentation de la constante de raideur effective est uniquement obtenue dans une bande de fréquences centrée sur f_0 et de largeur $f_B = \pi FWHM/\sqrt{3}$. La relation 10.29 montre également que l'on peut obtenir une information quantitative sur le maximum de la force de frottement F_{D0} ressentie par le diapason. À la fois Q_0 et x_{L0} sont des quantités relativement simples à déduire de mesures indépendantes [353,358]. La valeur de k_{stat} est aussi nécessaire pour déterminer F_{D0} . Elle peut être, ou calculée à partir de l'équation 10.6, ou directement déduite de la mesure de la fréquence de résonance f_0 en utilisant les équations 10.21 et 10.22. Les deux méthodes donnent des valeurs de k_{stat} cohérentes entre elles à quelques pour cent près.

Une telle analyse du modèle de l'oscillateur harmonique est valable bien sûr pour les harmoniques plus élevées des résonances de vibrations des bras. Dans ce cas, il faut remplacer dans toutes les équations précédentes, l'indice 0 par l'ordre des harmoniques n . Pour augmenter la sensibilité du détecteur de force,

il peut être préférable de choisir un diapason fonctionnant sur ses harmoniques plus élevées. On s'en rend compte en réunissant les équations 10.15, 10.26 et 10.30. Pour des harmoniques plus élevées, la constante de raideur effective dynamique des bras vaut :

$$k_n = k_0(\eta_0/\eta_n)^2 = k_{stat}(\eta_0/\eta_n)^2/(\sqrt{3}Q_0) . \quad (10.31)$$

On observe par exemple une augmentation de la sensibilité d'un facteur 300 par rapport à k_0 en travaillant à la cinquième harmonique. Une augmentation supplémentaire de la sensibilité est obtenue par le courant piézoélectrique qui augmente proportionnellement avec la fréquence (*i.e.* voir partie 3). Puisque les harmoniques supérieures sont plus élevées en fréquence que le mode fondamental dans le rapport $(\eta_n/\eta_0)^2$, nous supposons que l'amélioration totale de la sensibilité devrait être proportionnelle à $(\eta_n/\eta_0)^4$. Cela est synonyme d'une augmentation d'un facteur 39 en travaillant au premier harmonique et d'environ 10^5 pour le cinquième. Cependant, il serait nécessaire de redessiner les électrodes du diapason afin que l'harmonique la plus élevée souhaitée, puisse être détectée. En écrivant l'équation 10.31 nous avons fait l'hypothèse implicite que la largeur à mi-hauteur *FWHM* ne dépendait pas de la fréquence. Cette approximation est très raisonnable car *FWHM* traduit les pertes mécaniques dues aux imperfections du quartz, de la fibre optique et de la colle qui les maintient solidaires. Dans la configuration présente, de telles pertes ne sont pas censées dépendre fortement de la fréquence si celle-ci reste inférieure au *MHz*.

La largeur de bande de détection f_B du diapason utilisé ici est obtenue grâce aux solutions transitoires des équations du mouvement 10.19 en appliquant la force d'excitation à partir de l'instant $t = 0$. La vibration des bras diminuera librement avec une constante de temps τ . Un tel temps de relaxation est directement relié à la bande passante de détection caractéristique : $f_B = 1/\tau$. L'équation 10.19 devient alors une simple équation différentielle linéaire ne comportant aucun terme de force excitatrice et dont la solution physique est :

$$x_L(t) = x_L(0) \exp[i(\omega - 2\gamma^2/\omega)t] \exp(-\gamma t/2) . \quad (10.32)$$

Cette solution correspond à une fonction oscillante (légèrement décalée en fréquence) dont l'enveloppe décroît exponentiellement et dont la relaxation est donnée par :

$$1/\tau = \gamma/2 . \quad (10.33)$$

D'après la définition de γ donnée par l'équation 10.27, la largeur de bande $f_B = 1/\tau$ s'écrit :

$$f_B = \pi FWHM / \sqrt{3} . \quad (10.34)$$

La décroissance exponentielle prévue par l'équation 10.32 est en parfait accord avec les mesures de la décroissance de l'amplitude de vibration des bras d'un diapason de quartz piézoélectrique [353, 358] lorsque l'on coupe l'excitation à $t = 0$. Les mesures (fig. 10.2) ont été réalisées avec un diapason commercial brut. La fréquence de résonance de ce diapason est enregistrée grâce à un analyseur FFT (Stanford Instrument) en l'excitant par l'intermédiaire d'une source de bruit blanc. De la mesure de la fréquence de résonance ($f_0 = 32674$ Hz) et de sa largeur à mi-hauteur ($FWHM = 0.576$ Hz), nous pouvons calculer le facteur de qualité ($Q_0 = f_0/FWHM = 56882$). Pour mesurer la dépendance temporelle de la relaxation du diapason, ses électrodes sont excitées avec une tension périodique de fréquence f_0 . Le courant piézoélectrique correspondant est mesuré avec démodulateur synchronisé sur la tension d'excitation. À l'instant $t = 0$ cette tension est nulle et le signal de sortie du démodulateur est enregistré en fonction du temps. Nous avons tracé la courbe expérimentale ainsi que la décroissance théorique $\exp(-t/\tau)$ où $\tau = \sqrt{3}/(\pi FWHM)$. La très bonne correspondance montre que le diapason peut être considéré comme un oscillateur harmonique parfait.

Nous présentons maintenant les changements relatifs des mesures du signal piézoélectrique en fonction de la force de frottement ressentie par la pointe quand celle-ci est en interaction avec les forces de cisaillement à proximité de l'échantillon. Tout ce que nous avons besoin de savoir pour l'instant est que le signal piézoélectrique issu du diapason est proportionnel aux amplitudes de vibration x_{L0} . Nous le démontrerons dans le § suivant. Dans le mode normal de détection de force, le diapason est excité mécaniquement ou électriquement à la fréquence de résonance de son mode fondamental. L'essentiel est que l'excitation

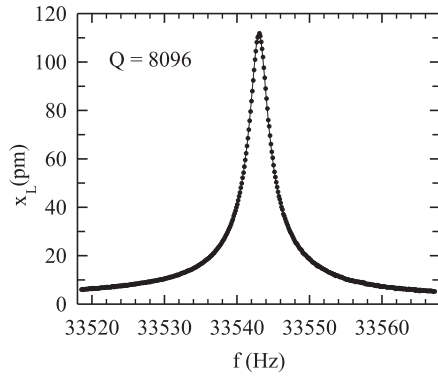


FIG. 10.2: Spectre de résonance d'un diapason monté avec une fibre optique métallisée (diamètre 125 μm). Les points expérimentaux, sont à comparer avec la représentation de l'équation 10.25 (ligne continue). La fréquence f est celle d'un piézo collé près de la base du diapason. L'ensemble est refroidi à 4,2 K, sous faible pression d'hélium (10 mbars). Le facteur de qualité est de 8096.

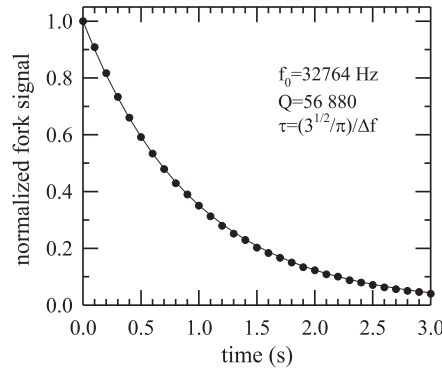


FIG. 10.3: Comportement en relaxation du signal issu du diapason. L'instant $t = 0$ correspond à l'arrêt d'excitation du diapason. Les points représentent les données expérimentales et la ligne continue le calcul théorique.

conduise à une force qui reste constante durant toute la mesure. Lorsque la pointe est loin de la surface de l'échantillon, x_{L0} est maximum tout comme le signal piézoélectrique correspondant. Lorsqu'elle s'approche, l'amplitude du signal se réduit proportionnellement à x_0 . La force d'excitation reste constante pendant l'approche de la pointe vers l'objet. En conséquence, la diminution des amplitudes correspond à une diminution dans les mêmes proportions de Q_0 comme le montre l'équation 10.28 et donc le rapport x_{L0}/Q_0 reste constant. Ceci implique d'après l'équation 10.29 que la force de frottement F_{D0} détectée par le diapason n'est pas affectée par l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Il est important de comprendre que le diapason réagit à cette force entre la pointe et l'échantillon tout en gardant la force de frottement globale constante. Un système de contrôle de la distance pointe-échantillon basé sur l'utilisation d'un diapason piézoélectrique fonctionne à force de frottement globale constante. Apparemment un tel système ne peut pas nous renseigner sur les forces de friction qui existent entre la pointe et l'objet. Mais dans les faits, la force de frottement totale F_D agissant sur le bras du diapason est la somme d'une force de résistance F_P interne au système et d'une autre force de résistance F_S due à l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Lorsque la pointe est loin de la surface de l'objet, le système ne détecte que la force de résistance interne nominale : $F_{P0} = F_D = F$. Lorsque la pointe atteint le domaine d'interaction, la force de frottement agissant sur le diapason est $F_P + F_S = F_D$. Alors que la force globale est constante, ses différentes composantes se modifient lorsque la pointe approche de l'objet. Cela nous conduit à écrire :

$$F_S = F_{P0}(1 - F_P/F_{P0}) \quad (10.35)$$

où $F_{P0} = F_D$ d'après l'équation 10.29. La nature de la force interne ne dépend manifestement pas de la distance pointe-échantillon. C'est pourquoi F_P diffère de F_{P0} seulement par le fait que l'amplitude de la pointe se réduit avec l'approche. Nous pouvons alors écrire que l'amplitude de la force de résistance interne change proportionnellement au signal piézoélectrique :

$$F_P/F_{P0} = V/V_0 \quad (10.36)$$

V_0 et V étant respectivement les signaux piézoélectriques détectés lorsque la pointe est loin de l'échantillon et lorsqu'elle se trouve dans la région d'interaction. La force de cisaillement enregistrée par la pointe est

alors :

$$F_S = (1 - V/V_0)[k_{stat}/(\sqrt{3}Q_0)]x_{L0} \quad (10.37)$$

où Q_0 est le facteur de qualité du diapason et x_{L0} l'amplitude des oscillations lorsque la pointe est loin de l'objet. Comme Q_0 , x_{L0} et k_{stat} sont des paramètres auxquels on remonte facilement, l'équation ci-dessus permet de connaître quantitativement la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Notons que la connaissance de la valeur de la force d'excitation et des paramètres piézoélectriques du diapason n'interviennent pas de façon explicite dans le calcul de cette force de frottement. Puisque le signal est proportionnel à l'amplitude de flexion, nous pouvons ré-écrire l'équation 10.37 sous une forme dont nous nous servirons souvent par la suite :

$$F_S = (1 - x_L/x_{L0})[k_{stat}/(\sqrt{3}Q_0)]x_{L0} . \quad (10.38)$$

10.2.4 Pourquoi utiliser un diapason plutôt qu'un simple levier ?

L'analyse que nous venons d'effectuer étant valable pour un levier, on pourrait penser qu'il suffit d'utiliser une poutre en quartz de la dimension de l'un des bras du diapason comme capteur de force. En fait, si les conditions sont exactement les mêmes, le facteur de qualité du diapason est supérieur à celui d'un levier. Un diapason est un système de deux poutres couplées oscillant en opposition. De ce fait, le centre de masse reste immobile en dépit du mouvement des bras. Par contre, le centre de masse d'un bras unique oscille et ce mouvement dissipe de l'énergie par l'intermédiaire du point d'ancrage. Cette source de perte d'énergie n'existe manifestement pas pour un diapason bien symétrique. La seule possibilité de perte reste liée au matériau du diapason et à l'émission d'ondes acoustiques lorsque l'on opère dans l'air. Les pertes dues au mouvement du centre de masse sont généralement importantes, se produisent au niveau du point d'ancrage et réduisent le facteur de qualité Q de plusieurs ordres de grandeur. Ceci explique aussi pourquoi un diapason résiste bien aux vibrations extérieures. Si l'on ajoute une pointe sur l'un des bras du diapason, la symétrie de répartition des masses est brisée ce qui entraîne un couplage avec le mouvement du centre de masse. En pratique, la masse ajoutée, due à la pointe et la colle, ne représente que quelques pour cent et en général n'amène pas de pertes d'énergie supérieures à celles occasionnées par la viscosité en excès de la liaison entre pointe et bras du diapason.

10.3 Le courant piézoélectrique

Un diapason oscillant engendre entre ses électrodes des charges qui varient avec le temps. Ainsi, peut-il être considéré idéalement comme un générateur de courant dont l'intensité est proportionnelle à l'amplitude de la courbure mécanique des bras. Nous démontrons dans ce chapitre la relation entre l'amplitude x_L des oscillations de la pointe et le courant piézoélectrique induit par la flexion des bras du diapason.

Lorsque les bras du diapason se plient dans leur mouvement d'oscillation, une contrainte de tension $\sigma(x,y)$, longitudinale et orientée selon l'axe Y , apparaît localement au point (x,y) de la coupe transversale des bras. Cette contrainte induit à son tour une polarisation locale $\mathbf{p}(x,y)$ du matériau piézoélectrique responsable du signal détecté sur les électrodes. La polarisation et les contraintes sont reliées par le tenseur piézoélectrique $[\mathbf{d}]$ du matériau du diapason : $\mathbf{p} = [\mathbf{d}]\sigma$ [362]. Nous ne développerons pas la relation tensorielle complète entre \mathbf{p} et σ , le lecteur intéressé trouvera l'information dans la référence [362]. Nous nous restreignons à un matériau piézoélectrique semblable au quartz (*i.e.* cristal trigonale de classe 32) et au cas particulier où les axes de la figure 10.1 correspondent aux axes X, Y , et Z du cristal du diapason. Dans ce cas, on mesure l'effet de la polarisation \mathbf{p} orientée selon l'axe X , perpendiculairement aux contraintes de tension et la relation tensorielle entre \mathbf{p} et σ se réduit à une équation scalaire :

$$p_x = d_{12}\sigma_{yy} = -d_{11}\sigma_{yy} \quad (10.39)$$

σ_{yy} est la seule composante non nulle de $\sigma(x,y)$ (*i.e.* orientée selon Y) et d_{11} est le module longitudinal piézoélectrique. Nous avons besoin maintenant de connaître σ_{yy} en fonction de la courbure du bras x_L

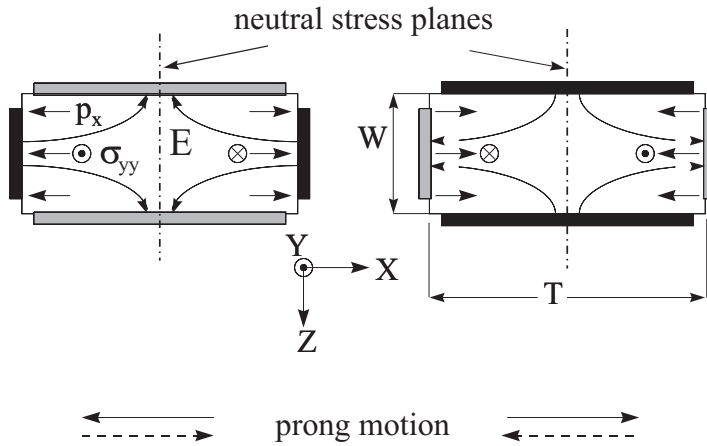


FIG. 10.4: Coupe des bras du diapason dans le plan XZ de la figure 10.1. Les deux bras sont dessinés avec leurs électrodes. La zone grisée correspond à un contact métallique et se trouve à un potentiel constant. Les deux bras oscillent en opposition suivant l'axe X. Dans le plan YZ passant par chacun des bras en son milieu, les contraintes et les efforts sont nuls. Le vecteur σ des contraintes de tension et de compression est perpendiculaire au plan de la figure. Le vecteur \mathbf{p} de la polarisation piézoélectrique correspondante est orienté selon l'axe X. L'oscillation dans le temps de \mathbf{p} induit un courant. Les lignes de champ \mathbf{E} sont indiquées.

au niveau de la pointe. La loi de Hook, au point de coordonnées (x, y) de la coupe transversale des bras, s'exprime localement par :

$$\sigma_{yy}/E = x \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} . \quad (10.40)$$

Utilisons la relation 10.5 pour $u(y)$. L'équation 10.40 se réduit alors à :

$$\sigma_{yy}(x, y) = 3Ex_L(L - y)x/L^3 . \quad (10.41)$$

Cette dernière relation montre que les contraintes de tension longitudinales sont les plus importantes dans les plans suivants : $y = 0$ qui est le plan d'ancrage des bras et $x = \pm T/2$ qui est le plan des bords extérieurs des bras. Il est alors possible de relier la polarisation p à x_L . En particulier la composante selon l'axe X vaut :

$$p_x(x, y) = 3d_{12}Ex_L(L - y)x/L^3 . \quad (10.42)$$

Comme l'on s'y attendait, la polarisation induite par les charges locales est proportionnelle à l'amplitude de la pointe x_L . La densité de courant $j_X(x, y)$ s'écrit :

$$j_X(x, y) = \frac{\partial p_x}{\partial t} = i\omega p_x(x, y) . \quad (10.43)$$

La densité de courant maximum est prévue selon l'axe X aux points de coordonnées $(y = 0, x = T/2)$ et $(y = 0, x = -T/2)$. Le courant total collecté par une paire d'électrodes opposées est alors donné par :

$$I_{arm} = 2i\omega u_L \int_{-W/2}^{W/2} dz \int_0^L dy p(x = T/2, y) . \quad (10.44)$$

Nous avons supposé que les contacts métalliques recouvrent les bras en entier. Les deux bras du diapason contribuent au signal, donc le courant total vaut $I = \ell I_{arm}$. Après calcul de l'intégrale, le courant total par unité de courbure du bras est donné par :

$$\frac{I}{u_L} = i2\pi f_0 3d_{11}E \frac{TW}{L}. \quad (10.45)$$

Pour le quartz, $d_{11} = 2,31 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ (ou m/V de façon équivalente) et $E = 7,87 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$. Le courant théorique détecté par un tel diapason serait alors :

$$\frac{I}{x_L} = 3.42 f_0 (TW/L) \quad \text{en unités de } A/m. \quad (10.46)$$

Dans le cas particulier où $f_0 = 33 \text{ kHz}$, $W = 0,4 \text{ mm}$, $T = 0,6 \text{ mm}$ et $L = 4 \text{ mm}$, le courant collecté devrait être de l'ordre de $I/x_L = 6,8 \text{ A/m}$. En pratique nous avons mesuré $I/x_L \sim 2 \text{ A/m}$. L'écart peut s'expliquer par le fait que toute la surface piézo disponible n'est pas métallisée et qu'une partie du courant généré à une électrode est réutilisée pour activer le bras opposé du diapason.

Exprimons maintenant en terme de courant la sensibilité du capteur de force basé sur le diapason. Nous avons vu que la force de frottement due à l'interaction pointe-échantillon est donnée par l'équation :

$$F_S = (1 - x_L/x_{L0})/(\sqrt{3}Q)k_{stat}x_L. \quad (10.47)$$

On peut remplacer x_L par son expression en fonction du signal d'intensité, on utilise $k_{stat} = (E/4)W(T/L)^3$ et $2\pi f_0 = 0,10150(T/L^2)(E/\rho)^{1/2}$. On trouve alors que la force détectée est liée à l'intensité du courant par

$$F_S \cong \left(1 - \frac{u_L}{u_{L\infty}}\right) \frac{I}{12\sqrt{3}Q} \sqrt{\frac{\rho}{E}} \frac{T}{d_{12}}. \quad (10.48)$$

Il est intéressant de remarquer que les seuls paramètres géométriques intervenant dans la sensibilité à la force de frottement est la largeur T des bras du diapason.

10.4 Détection et calibration du signal

Afin d'utiliser les diapasons comme capteurs de force, il est nécessaire de mesurer leur résonance fondamentale en fonction de la force qu'on leur applique. Cela se fait soit en excitant mécaniquement le diapason à sa résonance et en mesurant la tension induite, soit en le pilotant directement avec une tension résonante et en enregistrant le courant induit. Nous montrons dans ce paragraphe comment réaliser au mieux cette dernière méthode car elle fournit un système plus simple mécaniquement au prix de très peu d'électronique. Lorsque les électrodes A et B de la figure 10.1 sont connectées à un oscillateur externe basse tension, les bras du diapason sont entraînés dans un mouvement d'oscillation. Les bras peuvent être ainsi pilotés à leur fréquence de résonance avec une tension d'excitation U_{exc} . Le signal enregistré dans ce mode opératoire est le courant alternatif traversant le diapason. Pour des fréquences éloignées des conditions de résonance, le diapason et les électrodes ne sont rien d'autre qu'une capacité C_p (typiquement de quelques pF pour des diapasons commerciaux à 33 kHz). Le courant résultant $I_{capa} = i2\pi f C_p U_{exc}$ augmente de façon linéaire avec la fréquence. Lorsque le diapason est excité à sa fréquence de résonance, le courant atteint une valeur maximale I_{max} qui dépend de la résistance ressentie par le diapason. Ce maximum de courant est le signal utile pour contrôler la distance pointe-échantillon. Par opposition à l'excitation mécanique, la partie utile du signal dans ce mode opératoire interfère avec les pertes capacitives du fond continu I_{capa} . Ce comportement du courant est décrit par l'équation 10.49 qui est obtenue à partir d'une analyse identique à celle présentée dans la troisième partie. En écrivant que la densité de courant j et le vecteur déplacement électrique D vérifient la condition $\partial D/\partial t + j \cong 0$, nous trouvons que l'amplitude du courant à travers le diapason vaut :

$$I = i2\pi f_0 (3d_{11}E \frac{TW}{L} x_L + C_p U_{exc}). \quad (10.49)$$

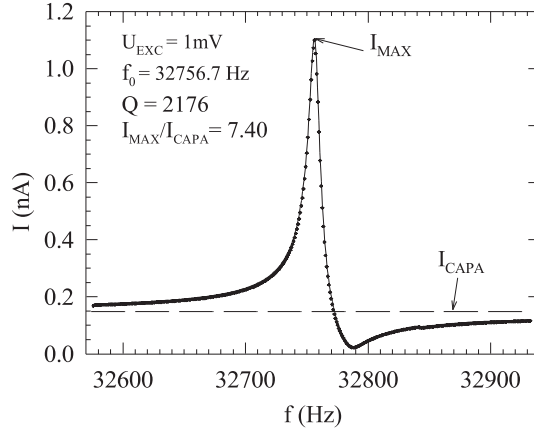


FIG. 10.5: Amplitude crête à crête du courant traversant le diapason en fonction de la fréquence de la tension d'excitation U_{exc} maintenue constante (1 mV crête-crête). Les points représentent les données expérimentales et la ligne continue l'approximation fournie par l'équation 10.50. En dehors des conditions de résonance, le diapason se comporte comme une capacité. La ligne en traits discontinus représente le courant I_{capa} le traversant.

Le premier terme entre parenthèses contient la force de cisaillement, son amplitude n'est importante que proche des conditions de résonance. Par contre, le deuxième terme qui est le potentiel d'excitation est responsable du fond continu capacitif. Cela vaut la peine de remarquer que l'on ne peut pas réduire le fond continu en diminuant la tension d'excitation U_{exc} car x_L est aussi proportionnel à U_{exc} . Plutôt que d'utiliser l'équation 10.49, nous avons préféré mesurer le courant pour une condition expérimentale caractéristique. La figure 10.5 donne une mesure de ce courant traversant le diapason sur lequel est montée une fibre optique taillée en pointe. Ces mesures ont été réalisées pour de nombreux Q_0 et pour trois diapasons de quartz différents présentés dans le tableau 10.1 et nous avons trouvé que $I_{max}/I_{capa} - \ell \cong \alpha Q_0/f_0 = \alpha/FWHM$ avec $\alpha \cong 110$ une constante dépendant de la nature du matériau du diapason. Le rapport $I_{max}/I_{capa} - \ell$ représente le contraste entre le signal utile et les pertes en courant I_{capa} . Pour $Q_0 = 2176$, $f_0 = 33$ kHz, $W = 0,4$ mm, $T = 0,6$ mm et $L = 4$ mm, la mesure de ce rapport de contraste vaut $I_{max}/I_{capa} - \ell \cong 6,40$, le diapason étant excité avec une amplitude crête à crête U_{exc} de 1 mV. Dans de telles conditions et loin de l'échantillon, l'amplitude de vibration résonante de la pointe est d'environ 0,5 nm et les courants correspondants étaient de 1,1 nA pour I_{max} à f_0 et de 0,149 nA pour I_{capa} à 30 kHz. Comme nous pouvons le voir sur la figure 10.5, le profil du pic de résonance mesuré est une fonction asymétrique de la fréquence. Ceci s'explique par le fait que la phase du courant piézoélectrique change de 180° lorsque la fréquence passe par la résonance. Par contre le courant capacitif présente une phase constante et le résultat global correspond à l'interférence de ces deux courants. On peut simuler simplement un tel comportement en écrivant une équation phénoménologique similaire à l'équation 10.49 :

$$\frac{I}{I_{capa}} = \left| \Delta \frac{\gamma \omega_0}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} + \ell \right|. \quad (10.50)$$

Le premier terme du membre de droite est proportionnel aux amplitudes de vibration des bras du diapason dans le rapport : $\Delta^2 = (I_{max}/I_{capa})^2 - \ell$. Le deuxième terme ℓ représente la contribution des pertes de courant qui interfèrent avec le premier terme. La meilleure approximation des données de la figure 10.5 est obtenue pour les valeurs de Q , f_0 et I_{max}/I_{capa} qui y sont indiquées.

Dans le but d'éliminer les effets des pertes dues à la capacité parallèle, nous avons utilisé le « circuit-pont » de la figure 10.6. La tension d'excitation est V_{in} . Grâce au point de masse au centre, le transformateur fournit deux ondes en opposition de phase. En ajustant de façon approximative la capacité variable, on peut

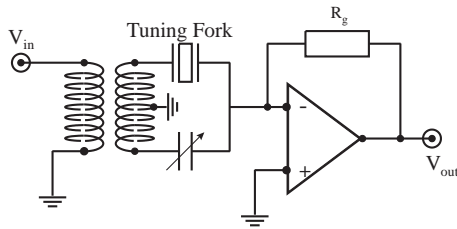


FIG. 10.6: Circuit en pont d'excitation du diapason et de détection des oscillations. La réponse de l'ensemble est celle d'un circuit oscillant RLC série et n'est due qu'au mouvement du résonateur. Le courant résultant est mesuré en fonction de la tension de sortie V_{out} aux bornes de la résistance de charge R_g .

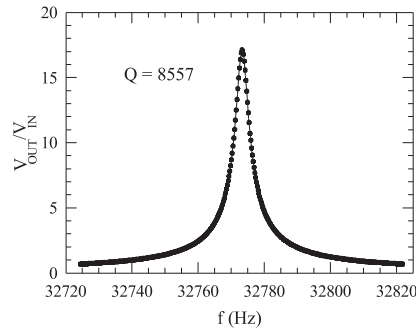


FIG. 10.7: Points de mesures de la réponse du diapason. La ligne continue est l'approximation déduite de l'équation (10.52). Cette réponse symétrique contraste avec celle de la figure 10.5.

annuler le courant dans la capacité parallèle. Celle-ci est responsable de la déformation de la résonance. Un circuit amplificateur standard convertit le courant instantané en tension. Nous avons miniaturisé le circuit et positionné l'amplificateur au niveau de la base du diapason afin d'éliminer tout problème dû à la capacité des câbles. Le gain courant-tension ($I - V$) du circuit a été calibré de 0 à 100 kHz et il est décrit par la relation :

$$Z_{gain} = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} \quad (10.51)$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation, $R_g = 9,51 \text{ M}\Omega$ et $C_g = 0,260 \text{ pF}$ est la capacité parasite en parallèle avec R_g . Le gain résultant à 32,7 kHz est de $Z_{gain} = 8,47 \text{ M}\Omega$. Le système de mesure étant calibré, l'impédance du diapason peut être mesurée précisément. Nous avons testé un diapason nu dans les conditions ambiantes (température et pression de la pièce). Un bruit blanc est appliqué au diapason et on enregistre tension de sortie. Le rapport des tensions sortie/entrée est montré sur la figure 10.7. La réponse se rapproche bien de la lorentzienne (ligne continue) définie par :

$$\frac{V_{out}}{V_{in}} = A \frac{(f_0/Q)f}{[(f_0^2 - f^2)^2 + ((f_0/Q)f)^2]^{1/2}} \quad (10.52)$$

avec $A = 17,14$, $f_0 = 32773,3 \text{ kHz}$ et $Q = 8557$. Ce résultat montre que l'effet de la capacité parasite a été annulé et l'oscillateur harmonique est un excellent modèle pour la réponse du diapason. Les valeurs de R , L et C du circuit équivalent peuvent être déterminées en comparant la forme de la courbe à la formule du gain de l'amplificateur avec le résonateur RLC comme impédance d'entrée ; on obtient alors $R = Z_{gain}/A = 0,49 \text{ M}\Omega$, $L = RQ/2\pi f_0 = 20,5 \text{ kHz}$ et $C = 1/(4\pi^2 f_0^2 L) = 1,14 \text{ fF}$. La résistance R est suffisamment importante pour qu'on l'attribue complètement à la dissipation mécanique associée au mouvement du quartz.

Une autre calibration importante est celle de l'amplitude des oscillations du diapason en fonction de la tension de sortie, calibration que l'on caractérise par le paramètre α . Ce paramètre a été déterminé en mesurant grâce à un interféromètre les amplitudes physiques des oscillations d'un bras du diapason et en enregistrant en même temps la tension de sortie du système. Cette technique interférométrique est décrite en détail dans les références [363, 364]. Nous montrons sur la figure 10.8 l'agencement optique d'un interféromètre différentiel de Nomarski. Pour interpréter ces mesures, il est nécessaire d'établir une relation entre la tension de sortie mesurée et l'amplitude d'oscillation du bras du diapason. La tension de sortie ne traduit que les modes antisymétriques du diapason, $V_{out} = C(x_1 - x_2)$ où C est une constante et

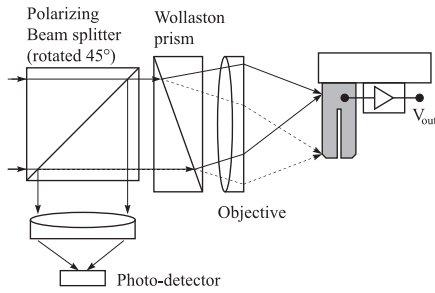


FIG. 10.8: Interféromètre différentiel pour la mesure de l'amplitude d'oscillation des bras du diapason. Deux points lumineux ($\lambda = 633 \text{ nm}$) sont focalisés l'un sur la base immobile du bras et l'autre sur son extrémité oscillante. Les faisceaux réfléchis sont collectés par un photodétecteur.

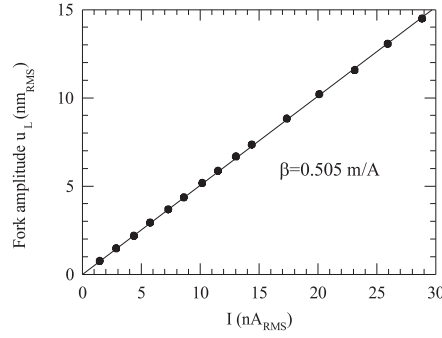


FIG. 10.9: Calibration du courant piézoélectrique en fonction de l'amplitude des oscillations des bras du diapason. Les points représentent les mesures et la ligne continue est la droite de meilleure approximation linéaire conduisant à une pente de calibration de $0,505 \text{ nm/A}$.

x_1 et x_2 sont les amplitudes des mouvements des deux bras. En alimentant le diapason avec une tension externe comme dans nos expériences, seul le mode antisymétrique est excité : on a alors $x_1 = -x_2$. Nous définissons ainsi $V_{out} = 2Cx_1 = x_1/\alpha$. Notre calibration conduit à $\alpha = 59,6 \pm 0,1 \text{ pm/mV}$. En considérant le diapason comme une source de courant, il est pratique d'écrire l'équation ci-dessus en terme d'une résistance convertissant courant en tension, $\alpha = \beta/Z_{gain}$ avec $\beta = 0,505 \text{ m/A}$. Puisque la séparation des charges dans le diapason dépend de l'amplitude, la calibration en terme de courant conduit à une mesure précise de l'amplitude du mouvement des bras.

10.5 Limites thermodynamiques à la détection de force

Les limites fondamentales à mesurer la résonance sont définies par le bruit intrinsèque du système. Nous pouvons déterminer ces limites expérimentalement en mesurant le bruit en sortie, la tension d'entrée étant mise à la masse. Les mesures sont tracées sur le graphe 10.10 (cercles pleins). Une analyse du bruit du circuit montre que les deux sources primaires de bruit sont le bruit de Johnson de la résistance $(4k_BTR_g)^{1/2}$ en V/\sqrt{Hz} et le bruit brownien associé à la dissipation mécanique dans le diapason, à l'image de R dans le circuit RLC équivalent :

$$\sqrt{4k_BTR} \frac{Z_{gain}}{R} \frac{(f_0/Q)f}{[(f_0^2 - f^2)^2 + ((f_0/Q)f)^2]^{1/2}} \quad (10.53)$$

k_B est la constante de Boltzman, T est la température et tous les autres paramètres ont déjà été déterminés expérimentalement. Ces deux termes de bruit sont en quadrature. Dans ce modèle il n'y a pas de paramètre ajustable et la courbe résultante est tracée en trait plein sur la figure 10.10. Sur la base du bon accord entre le modèle et les données, nous estimons que nous en savons suffisamment pour cerner définitivement les limites fondamentales de l'utilisation d'un diapason en quartz pour la mesure de force. Nous nous limiterons à apporter quelques résultats concernant le déplacement minimum détectable, la plus petite force mesurable et la vitesse de mesure la plus rapide.

Le premier problème est donc le plus petit déplacement détectable. Le spectre de puissance du bruit associé au diapason (i.e. le carré de l'équation 10.53) peut être intégré afin d'obtenir l'écart type du bruit de tension qui vaut $V_{rms} = 3,81 \mu V$,

$$V_{rms}^2 = 4k_BTR(Z_{gain}/R)^2(\pi f_0/2Q). \quad (10.54)$$

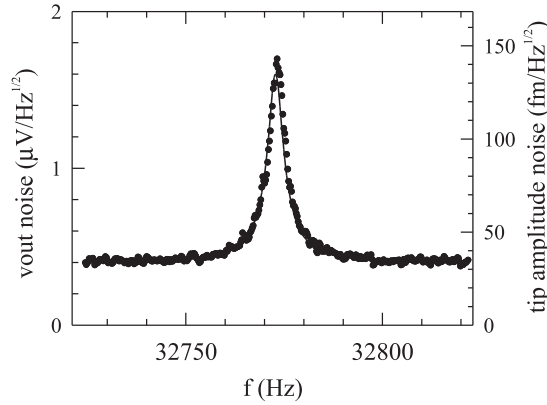


FIG. 10.10: Spectre de bruit du diapason obtenu avec le pont de mesure (fig. 10.6). La tension d'excitation V_{IN} est reliée à la masse. La courbe en trait plein est le résultat du modèle du bruit sans paramètre ajustable. L'accord entre expérience et théorie montre que le bruit a pour origine le bruit associé à R_g (le fond continu) et le bruit thermique de l'oscillateur (pic).

Pour le relier au mouvement thermique des bras du diapason, nous avons pris la moyenne temporelle de la définition vue auparavant qui relie la tension de sortie au mouvement des bras du diapason :

$$V_{rms}^2 = \langle C(x_1 - x_2)^2 \rangle = C^2(\langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle - 2\langle x_1^2 x_2^2 \rangle). \quad (10.55)$$

Nous avons supposé que les bras n'étaient que très faiblement couplés et donc que leurs mouvements thermiques étaient décorrélés, ce qui nous donne :

$$V_{rms}^2 = 2C^2\langle x_1^2 \rangle. \quad (10.56)$$

Grâce aux mesures par interférométrie, nous pouvons en déduire l'écart-type du déplacement du bras :

$$x_{rms} = \sqrt{2}\alpha V_{rms} \cong 0.312 \text{ pm}. \quad (10.57)$$

Cela représente les mouvements aléatoires, de l'un des bras du diapason, dus aux fluctuations thermiques. Avec cette valeur pour x_{rms} , nous utilisons le théorème d'équipartition pour calculer une constante de raideur effective $K = k_B T / 2x_{rms}^2 \approx 40,2 \text{ kN/m}$. Cela revient exactement au même que de faire une analogie entre l'énergie totale des bras $2(Kx^2/2)$ et l'énergie de l'oscillateur $LI^2/2$. Nous pouvons comparer cette valeur expérimentale de k avec la valeur calculée de la constante de raideur d'un bras. La valeur théorique est obtenue à partir de la formule $K = EWT^3/(4L^3)$ déterminée auparavant où $E = 7,87 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ est le module de Young du quartz, $W = 0,5 \text{ mm}$ est la largeur, $T = 0,65 \text{ mm}$ l'épaisseur et $L = 3,85 \text{ mm}$ la longueur d'un des bras du diapason. Avec ces valeurs, nous obtenons $k_{static} = 47 \text{ kN/m}$ ce qui correspond relativement bien avec nos résultats expérimentaux.

L'énergie thermique peut être considérée comme une force effective qui agit sur le diapason. Cette force possède un spectre de puissance S_F (N^2/Hz) plat et on peut l'obtenir à partir de l'équation :

$$x_{rms}^2 = \int_0^\infty S_F \left| \frac{f_0^2/K}{f_0^2 - f^2 - i(ff_0/Q)} \right|^2 df. \quad (10.58)$$

En calculant l'intégrale et en utilisant une nouvelle fois le théorème d'équipartition, on obtient :

$$S_f^{1/2} = \sqrt{2/\pi f_0 Q} (k_B T / 2x_{rms}) = 0.44 \text{ pN}/\sqrt{Hz}. \quad (10.59)$$

Il est important de noter que la sensibilité à la force est une fonction de la bande passante. Le rapport signal sur bruit S/N , en tant que mesure de la bande passante Δf_B , s'exprime comme suit :

$$\frac{S}{N} = \frac{\frac{1}{\beta} \left(\frac{Q}{K} \right) F_S}{\sqrt{4k_B T \left(\frac{\Delta f_B}{R_g} + \frac{Q}{Z_r} \int_{f_0 - \Delta f_B/2}^{f_0 + \Delta f_B/2} \frac{(f f_0/Q)^2}{(f_0^2 - f^2)^2 + (f f_0/Q)^2} df \right)}} . \quad (10.60)$$

Le numérateur représente simplement la réponse du système à une force résonante F_S et le dénominateur est la somme quadratique de deux termes de bruit. Nous avons écrit que R était égal à Z_r/Q où $Z_r = (L/C)^{(1/2)}$ est l'impédance à la résonance des composantes inductive et capacitive du résonateur RLC . L'intégrale a une solution analytique si $Q \gg 1$. Cette condition est toujours réalisée dans les cas pratiques. Le résultat se simplifie alors :

$$\frac{S}{N} \cong \frac{(Q/K)(F_S/\beta)}{\sqrt{4k_B T \sqrt{(\Delta f_B/R_g) + (f_0/Z_r) \arctan(\Delta f_B Q/f_0)}}} . \quad (10.61)$$

Cette équation est très utile car elle montre directement comment S/N varie en fonction de Q , R_g et Δf_B . Deux cas limites peuvent être envisagés. Dans le cas de faible bande passante où $\Delta f_B \ll f_0/Q$, le bruit est essentiellement dû au mouvement brownien du diapason lui-même, comme on s'y attendait. Le rapport signal sur bruit augmente proportionnellement à $Q^{1/2}$:

$$\frac{S}{N} = \frac{(Q/K)(F_S/\beta)}{\sqrt{4k_B T \Delta f_B \sqrt{1/R_g + Q/Z_r}}} \approx \frac{1}{\beta} \frac{F_S}{K} \sqrt{\frac{Q Z_r}{4k_B T \Delta f_B}} . \quad (10.62)$$

Ce cas offre une sensibilité maximum mais correspond évidemment à la réponse la plus lente. Le bruit est essentiellement dû à l'impédance résonante du diapason tant que cette dernière est inférieure de façon significative à R_g . Le critère est valable jusqu'à des fréquences de l'ordre de :

$$\Delta f_B \leq \frac{f_0}{Q} \sqrt{Q \frac{R_g}{Z_r} - 1} . \quad (10.63)$$

Il s'agit clairement du cas de la figure 10.10. On aurait préféré que le bruit soit toujours dû au bruit thermique du diapason, mais, lorsque l'on travaille avec une bande passante plus élevée, le bruit associé à R_g devient prépondérant. C'est le deuxième cas limite correspondant à des larges bandes passantes où $\Delta f_B \ll f_0/Q$. On a alors :

$$\frac{S}{N} \approx \frac{(Q/K)(F_S/\beta)}{\sqrt{4k_B T \sqrt{\Delta f_B/R_g + (\pi/2) f_0/Z_r}}} . \quad (10.64)$$

On peut remédier au problème du bruit en augmentant la valeur de R_g ; cependant on dégrade par ce biais le temps de réponse de l'amplificateur du fait de sa capacité parasite C_g . En fin de compte le choix de R_g résulte d'un compromis entre la rapidité de la réponse et un rapport signal sur bruit important. Nous estimons que $R_g \sim 10 M\Omega$ est un choix raisonnable pour notre système.

10.6 Détection des forces de friction et de cisaillement

Les diapasons sont habituellement utilisés comme capteur de force en fixant une sonde appropriée sur l'un de ses bras. La mesure est réalisée en excitant à la résonance, à amplitude de force constante et en enregistrant la réponse en fonction de la distance pointe-échantillon. Le mouvement d'oscillation de la pointe peut être soit parallèle, soit perpendiculaire à la surface. En microscopie optique en champ proche, la pointe oscille parallèlement à la surface, comme pour les applications en nano-tribologie. Lorsqu'elle s'approche de la surface, elle ressent à la fois des forces de réaction et de dissipation d'où une diminution de l'amplitude de vibration et un déplacement de la fréquence de résonance du diapason, comme le

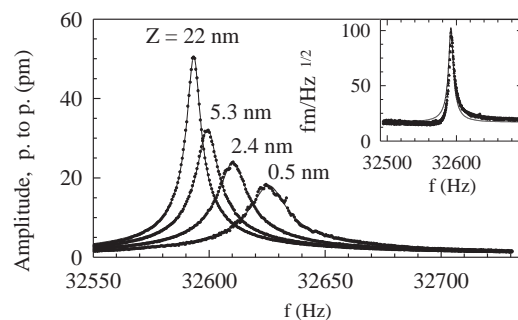


FIG. 10.11: Courbes de résonance du diapason au niveau de la pointe pour différentes distances Z pointe-échantillon. Les mesures ont été réalisées sans boucle de contrôle. La distance Z est prise par rapport au point où, sous une tension de 50 mV, un courant tunnel de 1 nA passe entre la pointe en or et une surface plane au niveau atomique de graphite pyrolithique (HOPG) hautement orienté. L'expérience s'est déroulée sous vide poussé (10^{-7} mbar) et à température ambiante. La sonde est obtenue à partir d'un fil d'or de $25\ \mu\text{m}$ de diamètre taillé en pointe et elle dépasse du bras du diapason de $75\ \mu\text{m}$. Les lignes continues sont une approximation des mesures obtenues à partir de l'équation 10.52. La mesure du bruit obtenue lorsque la pointe est complètement en retrait, est indiquée dans l'encart.

montre la figure 10.11. Tous les spectres des résonances du diapason sont très bien approchés par celui d'un oscillateur harmonique forcé, ce qui laisse supposer qu'il n'y a pas d'effet non linéaire même lorsque la pointe est en interaction tunnel avec l'échantillon (à partir de $0,5\ \text{nm}$). Cela écarte l'idée [365] que la pointe touche parfois l'échantillon. Une approximation par une courbe de Lorentz donne l'amplitude de la pointe à la résonance, la fréquence de résonance et le facteur de qualité.

La figure 10.12 montre ce qui se passe lorsque la pointe s'approche de la surface, l'évolution de l'amplitude d'oscillation $x(z)$ et le glissement de la fréquence de résonance $\Delta f(z)$ par rapport à la fréquence f_0 où le diapason est très loin de la surface. Ces données ont été enregistrées à température ambiante et sous vide poussé (10^{-7} mbar), l'amplitude est de $17,7\ \text{pm}$. La sonde est une pointe de STM en or et effilée ; l'échantillon est du graphite pyrolithique hautement orienté et clivé juste avant les mesures. Cette configuration favorise un effet tunnel entre la pointe et l'échantillon ce qui permet de connaître l'instant où la pointe entre en contact avec la surface. Le courant tunnel est également tracé sur la figure 10.12. La hauteur de la pointe au-dessus de l'échantillon est déterminée d'après le contact des deux éléments, le contact étant défini par le courant tunnel. Ces données écartent complètement l'idée [365] que la courbe d'approche implique un contact entre la pointe et la surface. Les courbes ont été obtenues en boucle ouverte (pas de contre-réaction) en vérifiant la réponse du diapason, le système de positionnement restant lui à une hauteur constante au-dessus de la surface. Notons que les forces dissipatives dominent quasiment tout le long de la courbe d'approche alors que le déplacement de la fréquence de résonance devient important (*i.e.* plus grand que la largeur de la résonance) seulement à quelques nanomètres de la surface. Ce fait est déterminant pour l'analyse qui suit. Nous discuterons de la nature des forces mises en jeu dans cette expérience. Nous n'avons pas tracé la dépendance de Q en fonction de z car nous avons établi que Q était rigoureusement proportionnel à l'amplitude x de la pointe (voir fig. 10.13). La dépendance linéaire de Q en fonction de x est une condition prérequis pour utiliser les formules présentées dans ce travail et qui sont basées sur l'hypothèse de l'oscillateur harmonique amorti. Il est en particulier facile de démontrer que si la force d'amortissement intervenant dans l'équation de l'oscillateur harmonique n'est pas de nature visqueuse, c'est-à-dire s'il n'y a pas de relation linéaire avec la vitesse d'oscillation des bras, alors le facteur de qualité Q n'est pas non plus proportionnel à l'amplitude des oscillations. Les mesures présentées auparavant nous assurent que, premièrement, le diapason fonctionne toujours en régime linéaire et que, deuxièmement, les forces de frottement entre la pointe et l'échantillon sont d'origine visqueuse. C'est net-

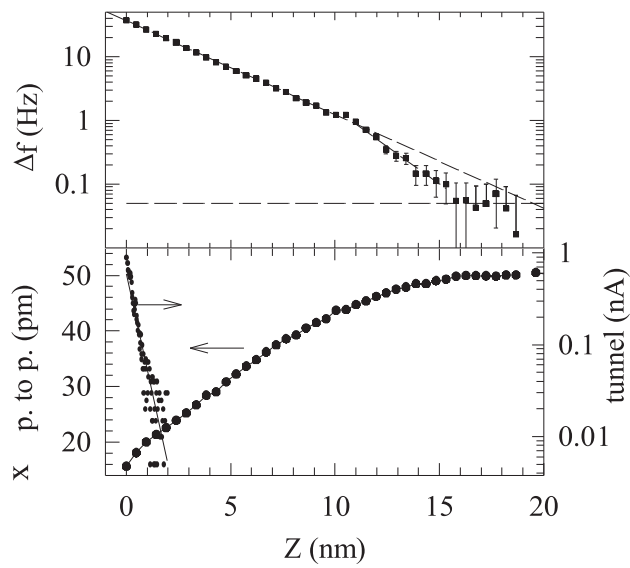


FIG. 10.12: Glissement de la fréquence et amplitude du maximum des oscillations de la pointe en fonction de la distance pointe-échantillon. Notons que le glissement de fréquence n'intervient que dans les derniers nanomètres de l'approche. Il est mesuré par rapport à la fréquence de résonance lorsque la pointe est complètement éloignée. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles de la figure 10.11. Le courant tunnel utilisé comme indicateur de la distance absolue pointe-échantillon est également tracé.

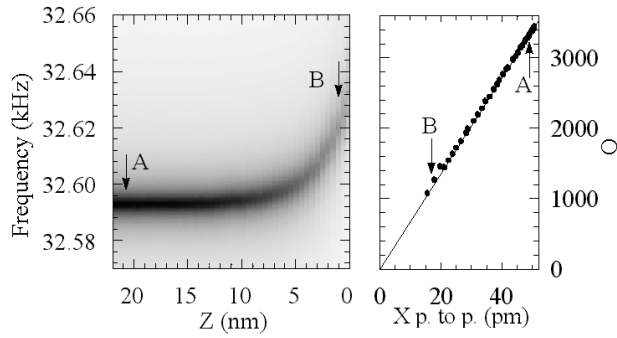


FIG. 10.13: Représentation en échelle de gris de tous les spectres de résonance mesurés en fonction de la distance pointe-échantillon dans les mêmes conditions que celles de la figure 10.11. La figure de droite montre que le facteur de qualité est tout à fait proportionnel aux amplitudes de la pointe.

tement différent d'une friction directe avec contact entre deux solides qui ne dépend pas de la vitesse mais plutôt de la force de charge normale. Donc les forces dont nous parlons ici ne sont pas de façon évidente liées à un mécanisme du type glissement-adhérence comme pour les frottements de contact entre deux solides. Il est possible de déterminer à la fois les forces de cisaillement et de friction d'après le déplacement et le changement d'amplitude.

$$F_{shear}(z) = 2k_{stat} \frac{\Delta f}{f_0} x(z) . \quad (10.65)$$

Cette force est une force de rappel le long de l'axe X de la pointe. Son origine physique est élaborée en détail dans la référence [366]. Pour écrire l'équation 10.65 nous avons supposé que le déplacement en fréquence était très inférieur à f_0 . Les forces de friction agissant sur la pointe sont identiques à la force de frottement effective visqueuse que nous avons tiré du modèle de l'oscillateur harmonique forcé. Elle est donnée par :

$$F_{friction}(z) = i \left(1 - \frac{x}{x_0} \right) \frac{k_{stat}}{\sqrt{3}Q_0} x_0 . \quad (10.66)$$

En appliquant ces deux égalités à l'approximation des valeurs de x et Δf obtenues par la mesure de la résonance du signal issu du diapason, on obtient l'évolution des forces de friction et de cisaillement en fonction de la distance pointe-échantillon. Le résultat (fig. 10.14) montre que la pointe ressent ces forces sur des distances supérieures à 15 nm. Nous ne nous attendions pas à ce résultat car nous opérons dans un vide poussé. Il faut également garder à l'esprit un autre point important, à savoir que les amplitudes d'oscillation de la pointe étaient inférieures à 0,05 nm. Cela signifie que la pointe ne pourra jamais toucher accidentellement la surface de l'échantillon pendant ses excursions périodiques. Nous écartons donc toutes les tentatives d'explication trouvées dans la littérature [365] pour justifier que l'interaction entre la pointe et l'échantillon se faisait par contact mécanique. Nous voudrions également faire remarquer que toutes les courbes d'approche ont été réalisées en approchant la pointe de l'échantillon. La courbe obtenue quand elle s'éloigne ne se superpose pas à la courbe d'approche dans la zone d'effet tunnel dans le cas de la surface de graphite. Ce comportement d'hystérésis est assez prononcé avec des échantillons de graphite et il est quasiment absent sur des semi-conducteurs de GaAs clivé. Nous attribuons pour le moment l'existence de cet hystérésis au fait que le graphite se compose de plusieurs couches empilées, ce qui le rend beaucoup plus élastique, le long de la normale à sa surface, que le GaAs. Remarquons qu'en dépit de sa taille relativement grande, le diapason permet de mesurer à la fois les forces de friction et de cisaillement avec un niveau de bruit aussi petit que le pN. La figure 10.15 montre comment se modifie la résonance du

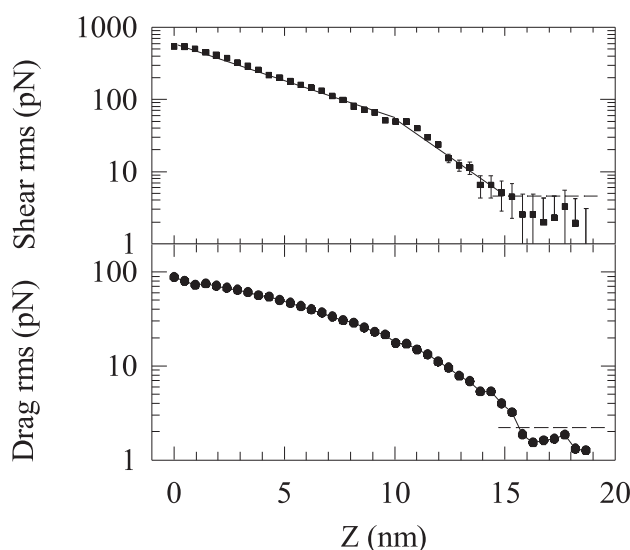


FIG. 10.14: Forces de friction et de cisaillement (i.e. forces de frottement) agissant sur la pointe lorsque celle-ci s'approche de la surface de l'échantillon. Les valeurs sont obtenues d'après les amplitudes de la pointe et le glissement de fréquence (fig. 10.12) et d'après les équations (10.65) et (10.66).

diapason sous l'effet d'une très petite force de friction. Il est clair que cette force peut être mesurée avec une résolution meilleure que 1 pN . Des mesures de force de friction aussi faibles sont à notre connaissance sans précédent et sont supérieures de 2 ou 3 ordres de grandeur à celles obtenues avec des *AFM* standards. Elles sont aussi meilleures que celles obtenues grâce à la technique de la microbalance en cristal de quartz utilisée en science des surfaces. Le diapason offre donc de grandes possibilités pour l'utilisation en microscopie de forces de friction et de cisaillement en nano-tribologie. De plus, c'est la seule technique que nous connaissons où ces forces peuvent être mesurées d'abord sans contact réel et ensuite à n'importe quelle distance de l'échantillon. Il est également intéressant de tracer la dépendance du terme d'amortissement $\gamma = 2\pi f / (Q\sqrt{3})$ de l'oscillateur harmonique forcé en fonction de z . Dans cette relation à la fois Q et f dépendent de z . Remarquons aussi que le facteur d'amortissement semble augmenter exponentiellement avec la distance pointe-échantillon. L'origine physique de cet effet est discuté dans la ref. [366]. Nous pouvons déduire de cette observation que le nombre de possibilités de collisions participant à l'amortissement augmente exponentiellement au fur et à mesure que la pointe se rapproche. Un tel comportement serait attendu dans la zone d'effet tunnel. Nos mesures indiquent cependant que nous sommes la plupart du temps en dehors du régime tunnel et cela ne peut donc pas en être l'explication.

Effet de la longueur de la pointe

Il est important que la pointe reste rigide à la fréquence de résonance afin d'assurer un amortissement maximum du diapason. Dans nos mesures actuelles, la pointe est un fil d'or taillé en pointe de $25 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Du fait de ce diamètre particulièrement petit, il est important que la partie libre de la pointe dépassant du diapason soit aussi courte que possible. La constante de raideur statique de la pointe doit être beaucoup plus grande que celle du bras du diapason. Dans le cas d'une pointe cylindrique, la constante de

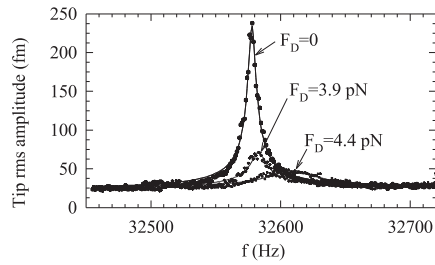


FIG. 10.15: Courbes de résonance pour de très faibles valeurs de la force de friction entre la pointe et l'échantillon. Elles montrent clairement qu'une sensibilité à ces forces inférieure à 1 pN est accessible. La force de friction est déduite de l'équation (10.66).

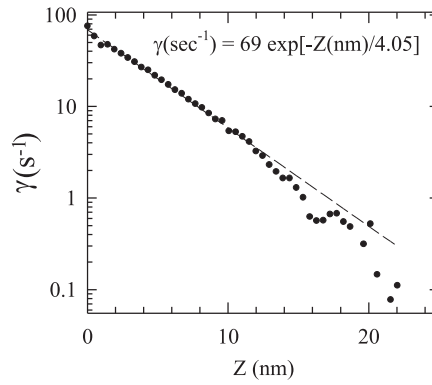


FIG. 10.16: Évolution du paramètre d'amortissement γ de la friction ressentie par le diapason lorsque la pointe approche de la surface de l'échantillon. Les conditions expérimentales sont celles de la figure 10.11. γ intervient dans l'amplitude par le biais de l'équation (10.25). On note qu'il augmente de façon exponentielle lorsque la distance pointe-échantillon diminue.

raideur est donnée par :

$$k_{probe} = \frac{3\pi E_{probe} r^4}{4\ell^3} . \quad (10.67)$$

où r représente le rayon du fil et ℓ la longueur de la partie libre dépassant du bras du diapason. Pour l'or, le module de Young vaut $E_{probe} = 8.10^{10} \text{ N/m}^2$. La figure 10.17 montre une courbe d'approche lorsque cette condition n'est pas remplie. La longueur de la pointe est alors de $\ell = 200 \mu\text{m}$ ce qui donne $k_{probe} = 572 \text{ N/m} \ll k_{stat} (\sim 40 \text{ kN/m})$. Cette courbe d'approche est clairement différente de celle présentée par la figure 10.13 avec une longueur de pointe plus courte ($\ell = 75 \mu\text{m}$). La vérification de la dépendance de Q en fonction de l'amplitude x à la résonance exhibe clairement deux régimes différents. Dans chacun de ces régimes le résonateur se comporte comme un oscillateur harmonique amorti de façon visqueuse. Lorsque la pointe, éloignée au départ, s'approche (point A sur la figure 10.17), le facteur de qualité de la résonance diminue comme prévu. À environ 50 nm du contact pointe-échantillon (défini par mesure de l'effet tunnel), il inverse la tendance et commence à augmenter au fur et à mesure que z diminue. Ce revirement intervient dans la région indiquée par la lettre B sur la figure 10.17. Le facteur de qualité augmente ensuite linéairement jusqu'au point de contact tunnel (point C). Nous déduisons de ces mesures que les forces de cisaillement au point B sont suffisamment importantes pour que la sonde commence à se courber de manière élastique. De ce fait l'excursion de la pointe est plus petite et avec elle les frictions au niveau de l'échantillon. Plus la pointe est rapprochée, plus les forces de rappel sont importantes et plus la pointe se courbe au détriment des amplitudes d'oscillation à son extrémité. La contribution aux pertes totales des frottements de la pointe se réduit en conséquence, conduisant à une augmentation de Q vers le point C.

10.7 Réponse de la boucle fermée

Le dernier problème concerne la vitesse à laquelle les mesures peuvent suivre les variations de la force. Les cartographies de forces surfaciques sont réalisées en faisant fonctionner le système en boucle fermée

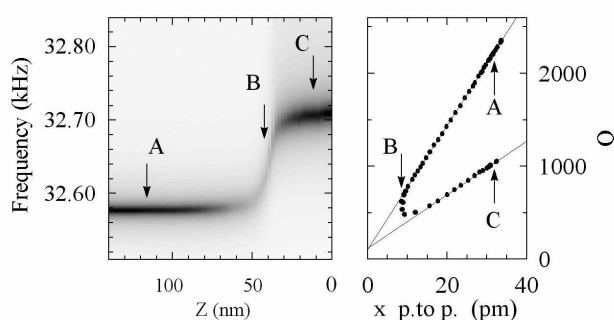


FIG. 10.17: Mêmes courbes que celles de la figure 10.13 mais avec une pointe dépassant du bras du diapason de $200\ \mu\text{m}$ ($75\ \mu\text{m}$ dans l'autre cas). Si la longueur de la pointe est trop longue, sa constante de raideur devient trop faible par rapport à celle du diapason. Lorsque les forces de cisaillement deviennent trop importantes, l'extrémité de la pointe est immobile et le système pointe-diapason s'apparente à des ressorts en série qui résonnent à une fréquence plus élevée. Ce comportement est clairement mis en évidence sur le graphe en échelle de gris. La courbe de Q montre qu'il y a deux régimes d'amortissement visqueux distincts dépendant du fait que la pointe est en mouvement libre ou bien qu'elle est retenue par son interaction avec la surface.

avec une contre-réaction et en choisissant comme signal de référence soit l'amplitude, soit la phase, soit une combinaison des deux. Lorsqu'on utilise des leviers de silicium conventionnels [367], on doit recourir à des techniques de rétroaction en boucle fermée basées sur la phase de sorte que le système réagisse plus vite que le temps de réponse du résonateur en boucle ouverte à savoir $1/\tau = \pi f_0/Q$. Ces techniques ont été aussi employées avec succès pour des systèmes utilisant des diapasons [356, 368, 369]. Cependant nous montrerons par la suite qu'une simple boucle de contre-réaction proportionnelle intégrale (PI) est suffisante pour la plupart des utilisations de diapasons. Nous justifierons cette observation expérimentale par une brève discussion théorique.

Les expériences sont menées à température ambiante et sous pression atmosphérique. Pour plus de clarté, la figure 10.18 donne le schéma expérimental. Une fibre optique taillée en pointe est montée sur le diapason de sorte à fonctionner en microscopie optique en champ proche. La réponse en boucle ouverte du diapason chargé correspond à l'équation 10.52 avec $f_0/2Q = 8\ \text{Hz}$ soit $\tau = 20\ \text{ms}$. Le diapason est excité à sa résonance par une tension de fréquence et d'amplitude fixes et le courant résultant est mesuré avec le circuit de la figure 10.6. La sortie est envoyée sur un amplificateur synchrone dont la phase se réfère à celle du diapason à la résonance. La sortie « X » du détecteur synchrone alimente une électronique de rétroaction classique (PI) qui ajuste la position de la pointe au-dessus de la surface. Le point de fonctionnement de la rétroaction est ajusté de sorte que la pointe se trouve toujours à environ $10\ \text{nm}$ de la surface. Pour tester la réponse du système en boucle fermée, la position verticale de l'échantillon est volontairement modulée à $100\ \text{Hz}$ par un créneau de $1\ \text{nm}$ de hauteur. La figure 10.19 montre la sortie de l'électronique de contrôle qui suit clairement le signal de $100\ \text{Hz}$. Le temps de montée de la réponse est de l'ordre de $0,5\ \text{ms}$ soit 40 fois plus rapide que la réponse en boucle ouverte. Nous ne pouvons pas aller plus vite et nous pensons que cela provient de résonances dans le système de positionnement mécanique ; cependant il est clair qu'une simple électronique de contrôle (PI) fournit un système d'asservissement en boucle fermée stable et qui peut fonctionner à des vitesses beaucoup plus élevées qu'en boucle ouverte.

Nous présentons maintenant une justification théorique simple de ce résultat expérimental. Considérons le diapason et l'amplificateur synchrone comme un seul système. L'amplificateur synchrone démodule le signal issu du diapason, fournissant une tension continue à partir d'une tension alternative. La fonction de transfert d'un oscillateur harmonique démodulé à sa fréquence de résonance est un filtre passe-bas à pôle

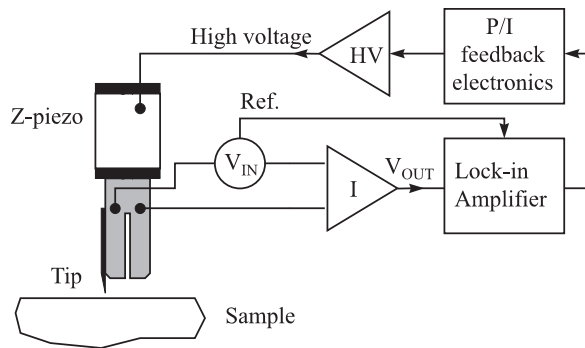


FIG. 10.18: Représentation schématique du système de contrôle. Le diapason est excité à sa fréquence de résonance par un générateur de tension V_{in} . Le courant résultant est démodulé grâce à un amplificateur synchrone et réinjecté dans l'électronique de contrôle qui pilote un amplificateur haute tension. La boucle est fermée par l'intermédiaire d'un dispositif d'entraînement piézoélectrique qui permet d'ajuster la distance pointe-échantillon. La force d'interaction entre la pointe et la surface contrôle la totalité du courant généré par le diapason.

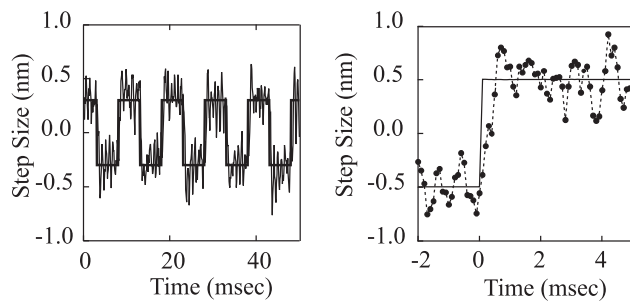


FIG. 10.19: Ces deux figures présentent la réponse de la boucle de contre-réaction à une modulation en créneaux à 100 Hz et à 1 nm de la distance pointe-échantillon. La ligne continue indique l'entrée et les points la réponse. Le cadre de droite donne une vue agrandie de celui de gauche. Le temps de réponse du système est de l'ordre de 0,5 ms ce qui est plus rapide que celui du résonateur en boucle ouverte. Les données proviennent de la référence [370].

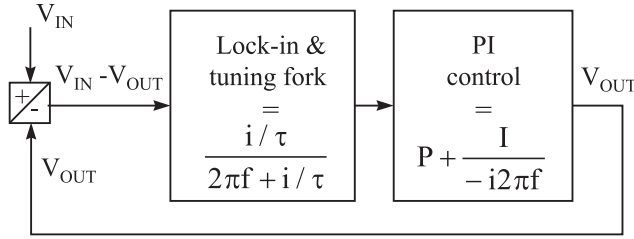


FIG. 10.20: Schéma de la boucle de rétroaction donnant la fonction de transfert du diapason et du détecteur synchrone suivi par une contre-réaction proportionnelle intégrale. La tension de sortie alimente l'amplificateur haute-tension du dispositif piézo d'entraînement en Z qui ajuste la distance pointe-échantillon en fonction de la force ressentie par la pointe.

unique présentant la réponse :

$$T(f) = (i/\tau) / (2\pi f + i/\tau) . \quad (10.68)$$

τ étant donné ci-dessus. Le système de contrôle est maintenant celui d'un système classique d'asservissement où l'ensemble à contrôler réagit comme un filtre passe-bas à pôle unique. Ce problème est très bien documenté dans la référence [371]. L'électronique de contrôle optimale pour ce système utilise une contre-réaction PI. La réponse pour le système en boucle fermée est obtenue en calculant V_{out}/V_{in} ; on établit l'équation pour la fonction de transfert de l'ensemble du système en boucle fermée :

$$V_{out} = (V_{in} - V_{out}) \frac{i/\tau}{2\pi f + i/\tau} \left(P + \frac{I}{-i2\pi f} \right) . \quad (10.69)$$

La résolution de V_{out}/V_{in} dans le domaine temporel conduit à une fonction de transfert de la boucle fermée proportionnelle à $\exp(-\Gamma t \pm i\Omega t)$. Lorsque les valeurs de P et I sont optimisées telles que $I = (1+P)^2/(4\tau)$, nous obtenons les relations $\Gamma = (1+P)/(2\tau)$ et $\Omega = 0$. Si $I = (1+P)^2/2\tau$, nous obtenons une bonne réponse de la rétroaction à une perturbation du type échelon et on a alors $\Gamma = (1+P)/2\tau = \Omega$. Notons que si l'on augmente P et I le système répond plus vite et reste stable.

Des complications apparaissent avec cette analyse simple car Q et f_0 dépendent de la hauteur de l'oscillateur par rapport à la surface. Ces complications réduisent la vitesse de réponse maximale que l'on peut atteindre uniquement lorsqu'elles introduisent un retard de phase supplémentaire dans le circuit de rétroaction. Si seul le facteur de qualité Q du résonateur change, le diapason se comporte encore comme un filtre passe-bas à pôle unique et aucun retard de phase supplémentaire n'est introduit. Quand la fréquence de résonance se déplace vers $f + \epsilon$, la réponse démodulée devient :

$$T(f) = \frac{1}{2} \left[\frac{i/\tau}{2\pi(f-\epsilon) + i/\tau} + \frac{i/\tau}{2\pi(f+\epsilon) + i/\tau} \right] . \quad (10.70)$$

La réponse en boucle fermée de ce système conserve la même forme $e^{-\Gamma t} e^{\pm i\Omega t}$ avec la modification suivante :

$$\Gamma = \frac{(1+P)}{2\tau} \quad \text{et} \quad \Omega \approx \frac{(1+P)}{2\tau} \sqrt{1 + \left(2\pi\epsilon \frac{2\tau}{(1+P)} \right)^2} . \quad (10.71)$$

Cette simple analyse montre clairement l'origine des oscillations de boucle fermée qui accompagnent normalement un changement de fréquence du résonateur. Cela revient à augmenter le gain d'intégration de sorte que la boucle de contrôle soit déséquilibrée. Cet effet n'est pas important tant que $\epsilon < (1+P)/(4\pi\tau)$ c'est-à-dire, dans l'expérience précédente, tant que $\epsilon < 300 \text{ Hz}$. Cette condition est satisfaite même pour le décalage en fréquence maximum de la figure 10.12. La situation est différente pour des applications basées sur des leviers de silicium très sensibles pour lesquels les amplitudes de mouvement et les glissements en

fréquence sont plus importants et les bandes passantes de la boucle fermée sont intentionnellement petites. Les glissements de la fréquence de résonance deviennent évidemment un problème sérieux pour ces leviers de silicium et des solutions utilisant une détection sensible à la phase sont nécessaires [367]. Cependant, comme nous l'avons vu plus haut, les capteurs à base de diapason ne souffrent pas de ce problème et par conséquent une simple boucle de contrôle PI suffit.

Il est clair qu'avoir une sonde avec un très haut facteur de qualité offre l'avantage de pouvoir mesurer de très faibles forces. D'après l'analyse du bruit ci-dessus, lorsque l'on fait les mesures avec une boucle fermée significativement plus rapide que la réponse en boucle ouverte, le rapport signal sur bruit varie comme $Q/(\Delta f_B)^{1/2}$. Ceci laisse fortement supposer que l'on n'aurait pas intérêt à réduire Q si l'on souhaite balayer rapidement. Il est beaucoup plus efficace de maximiser Q et de réaliser un système de contrôle correct puisque la sensibilité au bruit n'augmente qu'en fonction de la racine carrée de la bande passante désirée.

10.8 Conclusion

En résumé, nous avons montré quelques limites fondamentales à l'utilisation des diapasons en quartz comme capteurs de force en microscopie à balayage de sonde. À la température ambiante et sous pression atmosphérique, ces capteurs de force présentent un seuil de bruit de $0,4 \text{ pN}/\sqrt{\text{Hz}}$ et un écart-type pour le mouvement thermique de seulement $0,2 \text{ pm}$. Nous avons montré que le facteur de qualité Q devait toujours être maximisé afin d'obtenir la plus grande sensibilité et que cela ne dégrade aucunement le temps de réponse de la mesure lorsque le diapason est monté dans une boucle fermée classique. Finalement la rétroaction proportionnelle intégrale est un système de contrôle stable permettant de réaliser des mesures plus rapides que le temps de réponse de ces résonateurs en boucle ouverte car leurs amplitudes de vibration et le glissement en fréquence induit par la force sont relativement faibles.

Troisième partie

Exemples d'applications

Coordination : A. DÉBARRE

Rédacteurs

- **chapitre : 11** F. DE FORNEL, L. SALOMON &
L. BERGUIGA
- **chapitre : 12** P. TCHÉNIO
- **chapitre : 13** B. HUMBERT
- **chapitre : 14** Y. CHEN
- **chapitre : 15** Y. SOUCHE
- **chapitre : 16** R. BACHELOT

Présentation de la troisième partie

La microscopie optique de champ proche a suscité dès son développement un fort intérêt. Dans le sillage des microscopies de champ proche à force atomique ou par effet tunnel, ce microscope qui contournait la limitation fondamentale imposée par le critère de Rayleigh en optique de champ lointain, promettait d'accéder à la compréhension des effets physiques et chimiques hors effet de moyenne. Son champ d'application, peu restrictif en raison des nombreuses configurations possibles à la fois en transmission et réflexion – collection en champ proche, émission en champ proche, émission et collection en champ proche –, semblait devoir s'étendre à des systèmes pertinents aussi bien en physique des solides, qu'en physique moléculaire, optique, optoélectronique, physique des matériaux...

Assez rapidement toutefois, des difficultés sont apparues au niveau de la compréhension des effets observés et de l'échelle spatiale à laquelle les phénomènes étaient réellement analysés, pas toujours en accord avec la résolution attendue. La plupart du temps, la résolution spatiale était dégradée, dans d'autres situations elle semblait artificiellement accrue. Grâce aux nombreux travaux théoriques sur l'imagerie de champ proche et sur les interactions entre la nanosource et l'échantillon qu'elle sonde, la compréhension de la fonction de réponse de la microscopie de champ proche optique a notablement progressé. Certains artefacts ont été dénoncés et caractérisés expérimentalement. L'état de l'art des modèles théoriques a été explicité dans les premiers chapitres de ce livre. Grâce au rapide développement technologique, le champ proche optique est devenu un outil d'exploration plus facile à mettre en œuvre comme le décrit le deuxième chapitre.

Les applications de la microscopie optique de champ proche ont largement bénéficié de ces avancées conjointes et des progrès notables ont été réalisés dans leur maîtrise et dans leur diversification. Les chapitres suivants regroupent différents exemples d'utilisation du champ proche optique. La première, à caractère plus fondamental qu'appliqué, est la cartographie de champ électromagnétique. Ce sont des études qui permettent une confrontation directe entre modélisation et expériences. Cette confrontation suppose une bonne définition des interactions entre le champ proche optique et le système étudié. Les autres exemples d'application sont dédiés à l'étude de systèmes photosensibles. Parmi ceux-ci certains correspondent à de la spectroscopie au sens strict du terme. C'est le cas de la spectroscopie moléculaire, qui inclut la spectroscopie de fluorescence de molécules uniques, de la spectroscopie Raman et infrarouge de couches minces et de la spectroscopie de semi-conducteurs nanostructurés. Dans ces trois exemples, le type de spectroscopie étudié diffère par l'échelle énergétique mise en jeu, qui recouvre celle des transitions électroniques, des transitions entre niveaux de vibrations des molécules et celle des transitions entre bandes d'un semi-conducteur. Dans ces exemples et le suivant qui traite des effets magnéto-optiques, le champ proche optique est une sonde de l'effet étudié et cette sonde est supposée non intrusive. Ainsi, en magnéto-optique, l'intérêt se concentre sur la réduction de l'échelle d'analyse des effets magnétiques dans un but fondamental (compréhension des domaines) mais aussi en rapport avec le stockage à haute densité. En lithographie en champ proche par contre, dernier exemple traité, le champ proche provoque une modification délibérée du système. Il permet une nanostructuration du milieu qui pourrait à terme avoir des débouchés appliqués importants.

Le lecteur trouvera sur ces sujets, à chaque chapitre, un rappel des principes physiques à l'origine des processus étudiés, suivi d'une description des résultats obtenus en champ proche optique. Les barrières qu'il reste à franchir mais aussi les ouvertures possibles sont discutées.

Anne Débarre
Laboratoire Aimé Cotton, Bât 505
91405 Orsay cedex, France

Chapitre 11

Cartographie de champ

Sommaire

11.1 Généralités	221
11.1.1 Où l'on ne parle pas encore de sonde	221
11.1.2 Simulation simple	222
11.1.3 Présence de la sonde et régulation de sa position	223
11.2 Cartographie du champ proche sans asservissement	225
11.2.1 Cartographie à trois dimensions	225
11.2.2 Effet des propriétés de la sonde sur les images	226
11.3 Cartographie avec asservissement	227
11.3.1 Exemple de mesure d'échantillons plans	228
11.3.2 Cartographie en 3 dimensions	229
11.4 Applications	229
11.4.1 Mesure spectroscopique	229
11.4.2 Plasmons	229
11.5 Cartographie des modes d'un guide	231
11.6 Discussion et conclusion	232

11.1 Généralités

11.1.1 Où l'on ne parle pas encore de sonde

Un objet illuminé engendre une répartition de champ électromagnétique dans tout l'espace, à l'intérieur comme à l'extérieur de l'objet. Dans la mesure où l'on s'intéresse à la détermination de la cartographie à l'aide d'une sonde matérielle, le champ sera mesuré à l'extérieur de l'objet considéré. Pour déterminer cette répartition, la cartographie peut se faire de différentes façons. Le schéma reporté figure 11.1 décrit trois modes classiques de cartographie. Dans la première méthode, le champ est déterminé suivant des plans parallèles au plan moyen de la surface de l'objet étudié, chaque plan, est repéré par sa hauteur par rapport au plan moyen considéré. La deuxième méthode fait intervenir les surfaces d'iso-intensité du champ. La troisième étudie le champ lorsque le point courant associé se déplace à distance constante de la surface de l'objet. Une autre méthode consiste à déterminer la variation du champ normalement à la surface et en regard des différents points de la surface.

L'objet est éclairé soit :

- en transmission ou en réflexion totale pour les objets transparents,
- en réflexion externe par une onde focalisée ou non,
- au travers d'une micro-ouverture,
- par l'émission lumineuse à l'intérieur de l'objet (génération de second harmonique, fluorescence par exemple).

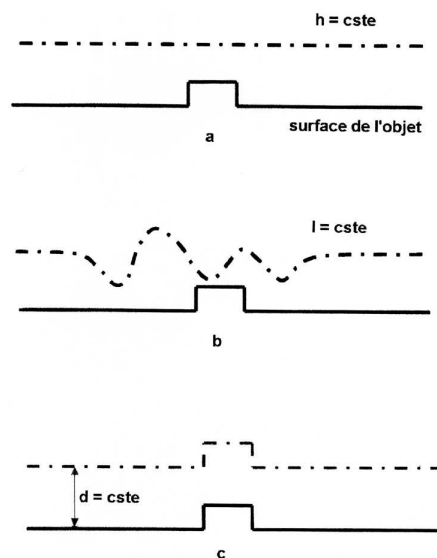


FIG. 11.1: Description de trois modes de cartographie : a) à hauteur constante, b) à intensité constante, c) à distance constante.

La détermination de la cartographie a deux buts principaux [204, 372–374] :

- la cartographie, en elle-même, pour la compréhension de la formation du champ proche,
- l'étude de phénomènes particuliers (fluorescence, excitation de modes propres, etc.).

Nous verrons que le type de cartographie sera choisi en fonction du but à atteindre. Avant de donner des exemples réels, nous allons, pour une structure simple, simuler la réponse en fonction du type de cartographie choisie.

11.1.2 Simulation simple

Pour simplifier l'analyse, nous nous limiterons à une structure très simple, invariante par translation suivant une direction, décrite par les trois types de cartographie précités. Considérons une surface plane sur laquelle se trouve un rail de même indice que le substrat, l'objet est éclairé en réflexion totale (la géométrie du rail est indiquée sur la figure 11.2). La valeur du carré du champ électrique est calculée à distance constante de l'objet (à 5 nm). Le calcul est fait à partir de la méthode différentielle [375]. On peut voir que l'intensité est pour ainsi dire constante, lorsque le point courant n'est pas en face du rail. Le champ, en un point donné, est la somme des termes propagatifs et évanescents. Lorsque l'on se rapproche de la zone où se situe le rail, la variation des différents termes se traduit par une variation locale du champ. On voit apparaître alors une inversion de contraste entre la topographie et les variations du champ électrique. Il faut remarquer que si l'on répète ce même type de calcul pour des structures de tailles ou de contraste d'indice plus importants, les images sont plus complexes à décrire, on n'observe plus une simple inversion de contraste, (voir fig. 11.3). Sur la figure 11.2, sont reportées les variations du champ électrique lorsque le point courant se déplace parallèlement à la surface moyenne de l'objet (déplacement dit à hauteur constante). L'effet de la diffraction du champ incident par le rail ne se voit que si l'on regarde

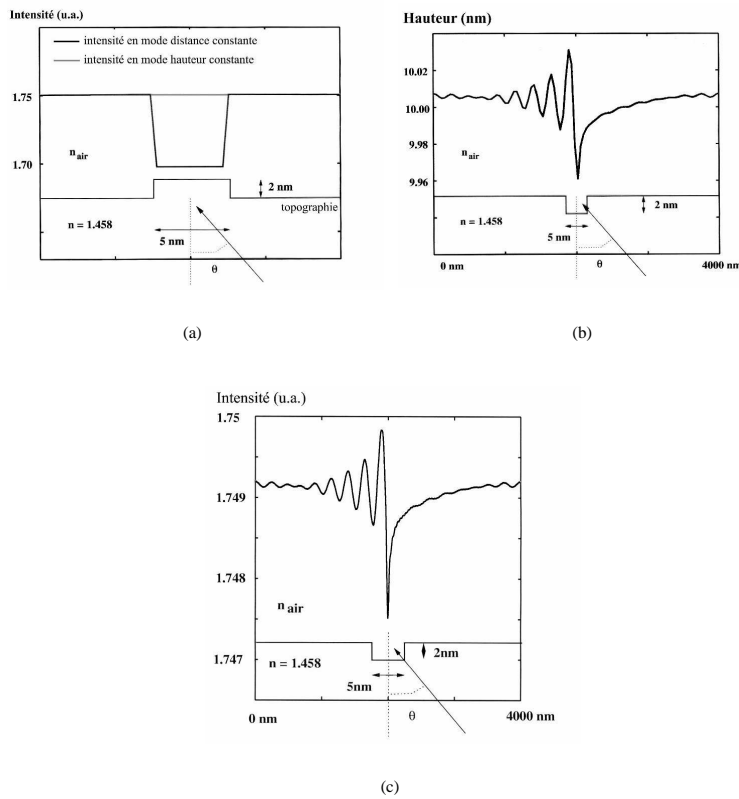


FIG. 11.2: Images simulées d'un rail de silice déposé sur un substrat (largeur 5 nm, hauteur 2 nm) en mode hauteur constante et en mode distance constante, b) et c), images d'un sillon dans un substrat (largeur 5 nm, profondeur 2 nm) en mode intensité constante et en mode hauteur constante.

les variations relatives du signal autour de sa valeur moyenne, celles-ci sont très faibles, de l'ordre de 10^{-3} pour notre exemple. Enfin, toujours avec le même type de structure, nous remarquons que la forme des lignes d'iso-intensité est très proche de celle des variations d'intensité dans le mode hauteur constante [6].

Maintenant, nous allons établir la relation qui existe entre l'intensité détectée et le champ proche au voisinage de l'objet. Il n'existe pas à notre connaissance de calculs numériques complets prenant en compte tous les paramètres mis en jeu lors d'une mesure champ proche. Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons quelques résultats expérimentaux et théoriques rapportés dans la littérature.

11.1.3 Présence de la sonde et régulation de sa position

Le chapitre 8 décrit, de façon détaillée, les divers types de sondes et leurs modes de fabrication. Rappelons simplement, qu'il est possible d'utiliser, des sondes diélectriques, partiellement ou totalement recouvertes de métal, ou bien des sondes métalliques. L'extrémité de ces sondes présente soit un apex dont le rayon de courbure est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, soit une micro-ouverture d'une cinquantaine de nanomètres de diamètre.

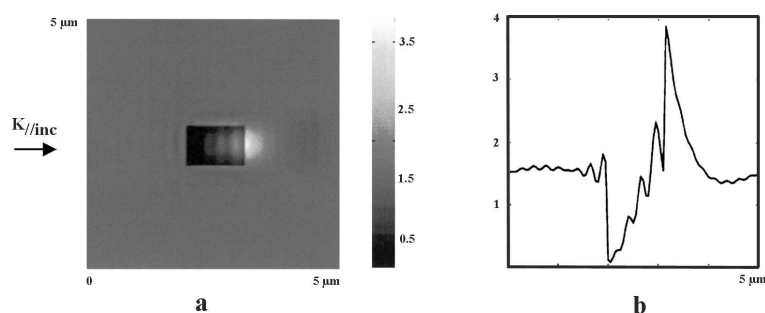


FIG. 11.3: Image simulée en mode distance constante (13 nm) d'un pavé diélectrique déposé sur substrat de même indice, hauteur du pavé 130 nm, longueur 900 nm, largeur 700 nm, polarisation s .

Si la courbe de détection du signal optique est une fonction monotone de la distance qui sépare la sonde de la surface, alors il est possible, en cours de balayage, de gérer la distance entre la sonde et la surface de telle sorte que l'intensité captée reste constante, on obtient alors des images en mode iso-intensité (noté *CIM*, constant intensity mode). Ce mode de fonctionnement est essentiellement associé à la configuration PSTM. En faisant varier la valeur de consigne de l'intensité, on peut effectuer une cartographie en trois dimensions. Lorsque la sonde se trouve située à une distance supérieure à une demi-longueur d'onde de la surface, le signal capté par la sonde est généralement tel que la partie évanescente du champ proche captée par la sonde n'est plus dominante dans le signal optique capté. Il est alors difficile, voire impossible, de cartographier l'intensité détectée lorsque la sonde est trop loin de la surface de l'échantillon. En dehors de la configuration du microscope à effet tunnel optique, où l'objet est éclairé en réflexion totale, le signal optique détecté par la sonde suit le plus souvent une loi qui n'est pas monotone donc difficilement utilisable pour réguler la position de la sonde [116, 221]. Celle-ci est donc régulée par rapport à un autre signal détecté par la sonde, (voir chapitre 7). Rappelons qu'avec une régulation de type AFM, « shear force » ou de type tunnel électronique, la sonde reste à distance constante de la surface, on parle alors de mode à distance constante (*CGM* pour Constant Gap Mode); cette distance étant de l'ordre de quelques nanomètres, la cartographie à trois dimensions sera donc très limitée. Si la variation du signal optique en fonction de la distance à la surface entre la sonde et l'objet n'est pas une fonction monotone, seul ce mode sera effectivement utilisable. En cours de balayage, le signal optique est détecté par la sonde. Nous obtenons donc simultanément, l'image de la topographie de l'objet et l'image du signal optique détecté par la sonde [55, 57, 376].

Remarquons que si l'objet que l'on souhaite étudier est transparent pour certaines longueurs d'onde, on peut l'éclairer en réflexion totale dans la fenêtre de transparence, effectuer l'asservissement à cette longueur d'onde dite de référence, et mesurer le signal recueilli simultanément à une autre longueur d'onde. On parle alors de mesure à longueur d'onde pilote.

Le mode dit à hauteur constante (*CHM* pour *Constant Height Mode*) est difficilement accessible, car il suppose des conditions expérimentales idéales à savoir pas de dérive mécanique, un positionnement précis des éléments pour effectuer un balayage de la sonde réellement parallèle au plan moyen de l'échantillon. Ce mode de fonctionnement présente le risque que la pointe soit détériorée en cours de balayage si l'échantillon a une rugosité de l'ordre de la distance qui sépare la sonde de la surface.

11.2 Cartographie du champ proche sans asservissement

11.2.1 Cartographie à trois dimensions

Considérons une configuration très simple, un demi plan dont l'interface est illuminé en réflexion totale. Une sonde (fibre multimode réalisée par attaque chimique) est amenée dans le champ proche au voisinage de l'interface. La figure 11.4 montre la variation de l'intensité détectée et la courbe théorique de l'intensité du champ électrique qui serait frustré par un troisième milieu jouant le rôle de la fibre. Ce résultat simple

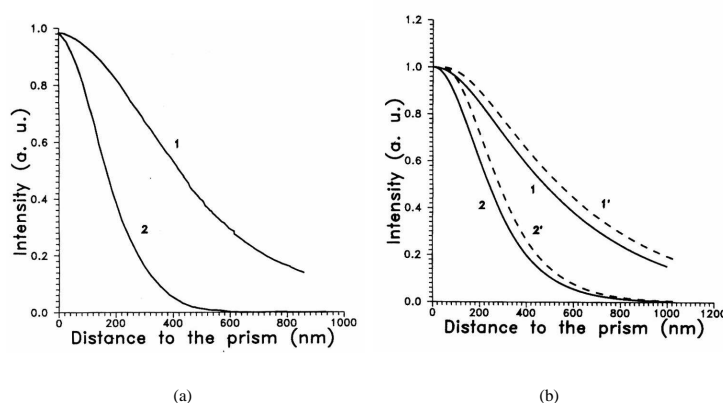


FIG. 11.4: Courbe d'intensité captée par la sonde en fonction de la distance, pour deux angles d'incidence, a) mesure expérimentale, b) modèle théorique considérant le champ frustré par un milieu semi-infini [221].

permet de visualiser la variation du champ en face de l'objet, nous voyons que celui-ci décroît de façon exponentielle lorsque la sonde est à plus de 20 nm de la surface. Lorsqu'elle se situe à une distance inférieure à 10 nm, la courbe s'écarte de l'exponentielle théorique, ceci montre qu'il y a couplage entre la sonde et l'objet. Si l'on s'éloigne de la surface de l'objet, on arrive au niveau de diffusion qui serait nul si la surface était rigoureusement plate, la valeur de ce niveau de diffusion nous renseigne sur la rugosité de la surface.

Si la sonde est à plus de 10 nm de la surface, on peut dire que le signal détecté est proportionnel au carré du champ électrique. Ce résultat s'applique pour des objets plus complexes. L'intensité captée par la sonde est proportionnelle au carré du champ électrique pour des structures diélectriques [6]. Il est possible de montrer que ce résultat s'applique aussi aux structures métalliques, la figure 11.6 est un jeu d'images obtenues à intensité constante pour un échantillon formé de plots métalliques déposés sur un substrat plan diélectrique [375]. Si l'on compare ces images au calcul du champ électrique, (voir figure 11.5), nous retrouvons les mêmes structures. En champ lointain ($z \gg 200$ nm) se rajoute une structure associée au « speckle » (granularité lumineuse) dû à la rugosité de la surface du plot et du substrat, qui va masquer la structure du champ issu de la diffraction du faisceau incident par le plot. Dans la zone de champ proche, on a un excellent accord entre les simulations et les images. Deux conclusions importantes sont à tirer de cette série d'images, premièrement la sonde (ici une fibre optique multimode amincie chimiquement) restitue un signal proportionnel au carré du champ électrique, deuxièmement l'image où la sonde est proche du contact vérifie ceci, en d'autres termes, on ne retrouve pas de perturbation introduite par la sonde sur le champ proche de l'objet, au contraire de la situation dans laquelle l'intensité est détectée en fonction de la distance. Des mesures complémentaires s'avèrent toutefois nécessaires.

En métallisant une sonde diélectrique avec une couche d'or, J.-C. Weeber a pu montrer que l'image enregistrée en champ proche optique (à hauteur constante) était proche de la forme du champ magnétique [129]. Le couplage entre le champ magnétique et l'intensité captée par la sonde se ferait par l'intermédiaire

de plasmons excités dans la couche de métal déposée sur la sonde.

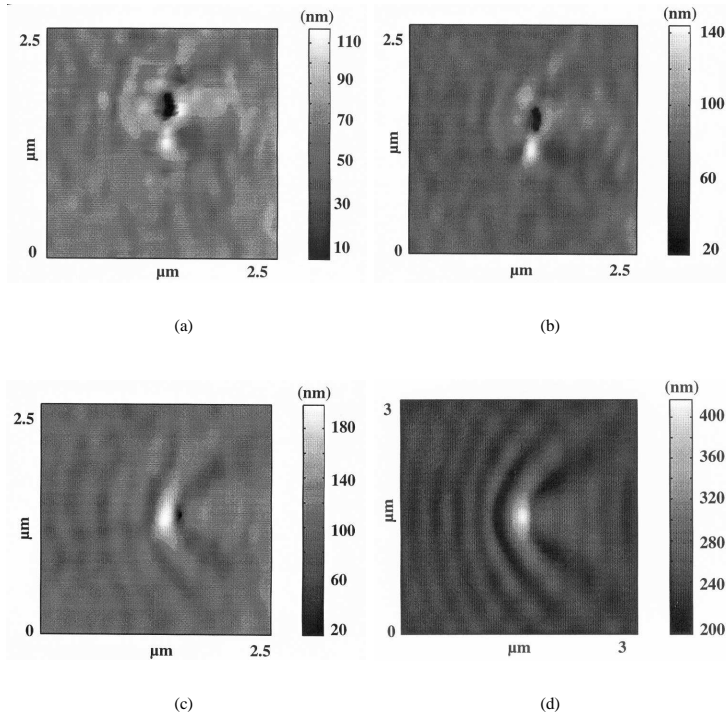


FIG. 11.5: Images en mode iso-intensité obtenues avec une sonde multimode. La distance moyenne entre la sonde et la surface est a) $z_0 = 0$ nm, b) $z_0 = 80$ nm, c) $z_0 = 130$ nm, d) $z_0 = 220$ nm.

11.2.2 Effet des propriétés de la sonde sur les images

Les figures 11.7 a et b montrent deux images obtenues avec asservissement sur le signal optique (CIM), dans le premier cas l'image a été obtenue avec une fibre multimode, alors que dans le deuxième cas l'image est obtenue avec une fibre monomode. On constate que dans le cas où la détection se fait avec une fibre multimode l'image restitue le carré du champ électrique alors que dans le cas d'une fibre monomode l'image s'en éloigne. Certains détails sont amplifiés, la dynamique des lignes iso-intensité est plus importante. Le niveau de consigne dans la zone de champ proche est d'un ordre de grandeur plus faible pour la fibre monomode. Ceci est lié à la nature de la fibre qui ne peut propager que son mode fondamental. De ce fait, l'intensité détectée est plus faible. Une autre façon de comprendre le problème de façon simple consiste à imaginer que le champ proche est formé d'ordres propagatifs et d'ordres évanescents. La nature de la fibre va effectuer une sélection dans ces ordres en les couplant aux modes de la fibre avec des coefficients de couplage variables. La différence entre les images traduit la différence entre ces deux types de guides d'ondes. La fibre multimode propage en effet plus efficacement des modes complexes.

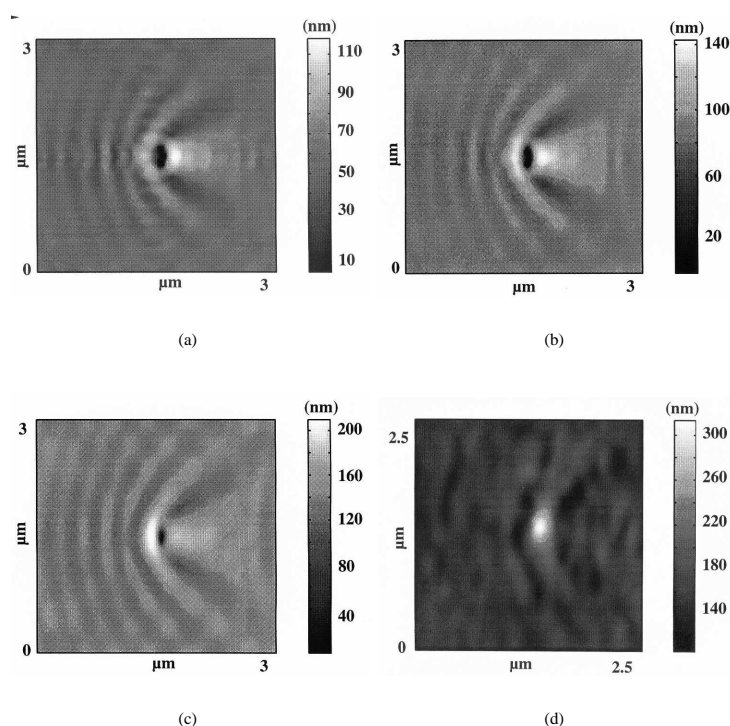


FIG. 11.6: Cartographie iso-intensité du carré du champ électrique en fonction de la distance, devant un objet formé de plots d'or déposés sur un substrat plan, pour les mêmes conditions que celles des mesures expérimentales.

11.3 Cartographie avec asservissement

Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, on peut acquérir des informations optiques dans le champ proche de l'objet en asservissant la position de la sonde :

- soit sur le courant tunnel, lorsque l'échantillon et la sonde sont métalliques ou métallisés,
- soit en utilisant un asservissement de type AFM ou shear force.

Ces deux types d'asservissement permettent d'obtenir en plus d'une mesure optique, la topographie de la surface de l'objet. Le signal optique est détecté, soit en champ proche par la sonde elle-même, si elle est transparente, soit en champ lointain ; l'illumination de l'objet se fait en réflexion interne ou externe, ou encore par une micro-ouverture (voir chapitre 7). L'analyse des informations contenues dans le champ proche et surtout la reconstruction de la cartographie de champ sont alors plus compliquées même dans le cas d'un objet plan. Pour un objet plan, si la détection optique se fait par une sonde purement diélectrique, l'image obtenue pourra être reliée à la répartition de champ à condition que l'hypothèse de non perturbation du champ proche par la sonde, reste encore valide lorsque la sonde est à quelques nanomètres de la surface (distance imposée par l'asservissement). Une configuration comprenant un microscope sans ouverture est plus complexe à étudier. Pour un objet non plan, l'image optique n'est pas simple à interpréter. Un contraste

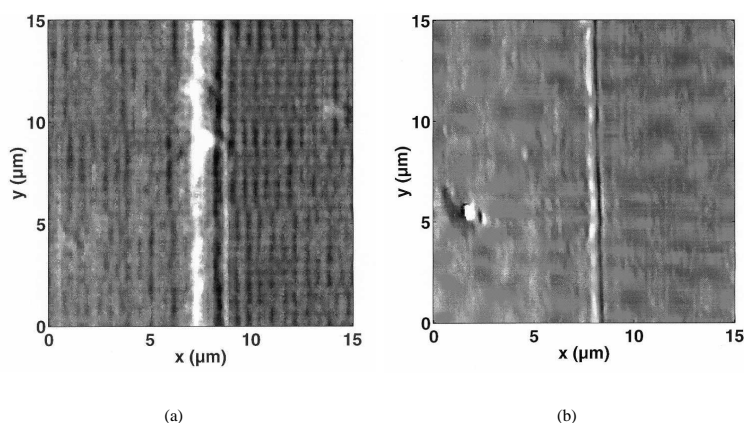


FIG. 11.7: Images d'un rail diélectrique obtenues avec une sonde multimode en (a), monomode en (b)

élevé dans l'image peut être directement induit par le déplacement de la sonde dans le champ proche de l'objet, (cf. cas du balayage à distance constante [55, 57, 116, 376]).

11.3.1 Exemple de mesure d'échantillons plans

11.3.1.1 Microscope à micro-ouverture

Revenons à un résultat déjà ancien, à savoir les images obtenues par E. Betzig de molécules fluorescentes diluées dans une résine de type *PMMA*. Nous sommes dans le cas où l'échantillon est plan car les molécules concernées par ces mesures sont noyées dans une résine. À nouveau seule une comparaison théorie expérience peut nous autoriser à dire qu'une cartographie de champ est obtenue. Les figures 11.9 et 11.11 montrent une telle comparaison [29].

Les images obtenues montrent que le signal capté est proportionnel au carré du champ électrique, ce résultat a été confirmé par des mesures présentées lors de la conférence *NFO-6* à l'Université de Twente (Pays-Bas) en août 2000. Ceci peut paraître en contradiction avec la remarque que nous avons faite dans le paragraphe précédent concernant la mesure du champ magnétique par une fibre métallisée. Dans l'expérience décrite par E. Betzig, la couche déposée pour réaliser la micro-ouverture était formée en partie d'aluminium, dans ces conditions et aux longueurs d'onde utilisées, les plasmons de la couche n'étaient pas excitables, ce qui explique que l'image ne restitue pas la répartition du champ magnétique.

11.3.1.2 Cas du microscope sans ouverture

Dans un microscope sans ouverture, l'objet est éclairé par un faisceau focalisé, une pointe opaque est amenée dans le proche voisinage de l'objet [49, 377, 378]. La pointe oscille normalement à la surface, cette oscillation crée une modulation du champ diffusé mesurée en champ lointain. Les microscopes utilisant de telles sondes opaques sont appelés « apertureless microscopes ». Un modèle basé sur le calcul du vecteur de Poynting a été proposé. La figure 11.11 donne un exemple de mesure, alors que La figure 11.10 présente le vecteur de Poynting calculé. Si en polarisation *p* la simulation peut s'approcher de l'expérience, ceci n'est plus le cas en polarisation *s*. Il semble trop tôt pour dire que le mode sans ouverture est capable de restituer la structure du vecteur de Poynting.

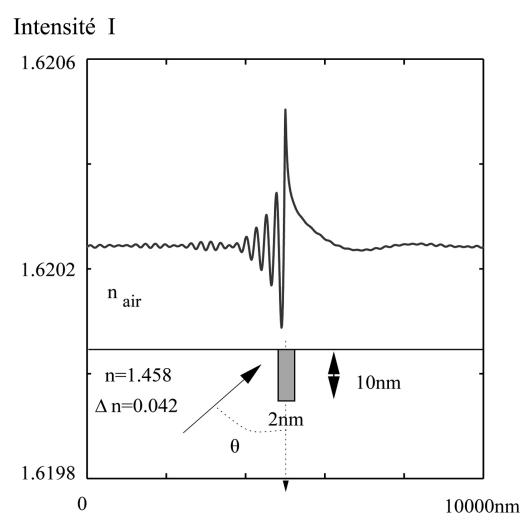


FIG. 11.8: Simulation du champ au voisinage d'un objet plan à distance constante de la surface de l'objet.

11.3.2 Cartographie en 3 dimensions

L'étude de C. Jordan & *al.* est intéressante à signaler [379]. L'expérience consiste à utiliser la régulation *shear force* pour former une image en mode distance constante (*CGM*), en chaque point de la zone balayée la sonde est reculée d'une centaine de nanomètres. Les variations du signal sont ainsi enregistrées (voir fig. 11.12), et permettent de reconstruire des images correspondantes au mode hauteur constante (*CHM*). Les images ainsi obtenues sont très proches de celles qui sont directement obtenues dans ce mode, la différence est de l'ordre de 20%. Le but des auteurs était la reconstruction des images à hauteur constante, mais ces travaux montrent qu'il est possible d'avoir une image 3D de l'intensité détectée par la sonde en champ proche. Ceci permet de pallier les problèmes de dérive rencontrés dans le cas des mesures simples à hauteur constante.

11.4 Applications

11.4.1 Mesure spectroscopique

Nous ne rentrerons pas dans les détails des mesures de spectroscopie en champ proche car une partie importante de cet ouvrage leur est consacrée. Rappelons simplement que les mesures d'intensité en champ proche permettent de visualiser la distribution spatiale de molécules fluorescentes ou d'éléments fluorescents. Lorsque l'on fait varier la longueur d'onde de la source excitatrice, on obtient la cartographie des émetteurs résonants pour cette excitation.

11.4.2 Plasmons

Les plasmons ont été décrits dans le chapitre 5 de cet ouvrage. Ils présentent la particularité d'être associés à une répartition de champ électromagnétique ayant une décroissance exponentielle dans l'air (pour une configuration classique d'un plasmon de surface excité à l'interface métal air). Dans l'exemple suivant, l'échantillon est formé de bandes d'or de $50 \mu\text{m}$ déposées sur un substrat de silice. Les conditions d'illumination du film métallique se situent en dehors des conditions d'excitation des plasmons. Pour

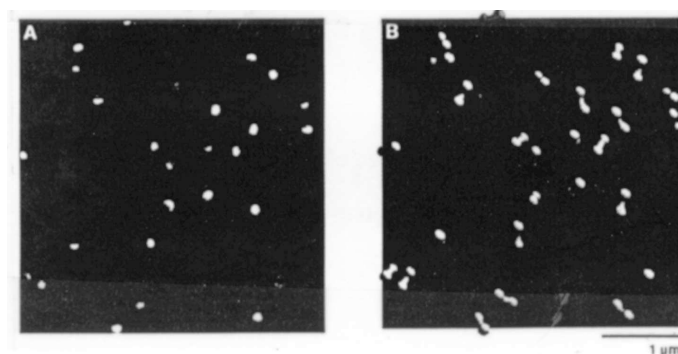


FIG. 11.9: Image du signal de fluorescence de molécules uniques détecté par une micropipette métallisée et simulation théorique correspondante.

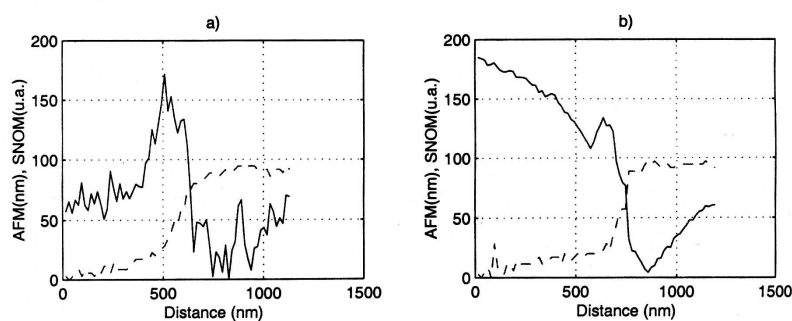


FIG. 11.10: Mesures correspondantes en mode apertureless, la topographie (fournie par la régulation AFM) n'est pas « plate », elle est représentée par les tirets.

comprendre l'origine des oscillations, que l'on voit sur l'image fig. 11.13, L. Salomon a calculé le champ proche d'une telle structure (voir fig. 11.14 *a* et *b*). Les calculs montrent une forte amplification du champ proche lorsque l'angle d'incidence permet une excitation du plasmon à l'interface métal-air. Pour un angle d'incidence différent, on note l'apparition d'oscillations de même période que celles qui ont été observées expérimentalement. Ces oscillations sont dues aux interférences entre le plasmon excité par la diffraction du faisceau incident sur le bord de la bande métallique et le champ évanescent créé dans la zone métallisée. La décroissance de l'amplitude des oscillations traduit la longueur de propagation du plasmon dans le film métallique (de l'ordre de $25 \mu\text{m}$). Les mesures ont pu être faites dans le mode intensité constante du fait de la forte amplitude du champ évanescent.

La cartographie du champ associé à la résonance plasmon est directement accessible à partir de mesures en mode iso-intensité avec une sonde diélectrique. Pour obtenir une cartographie en 3 dimensions, il « suffit » d'acquérir des images à différents niveaux de consigne.

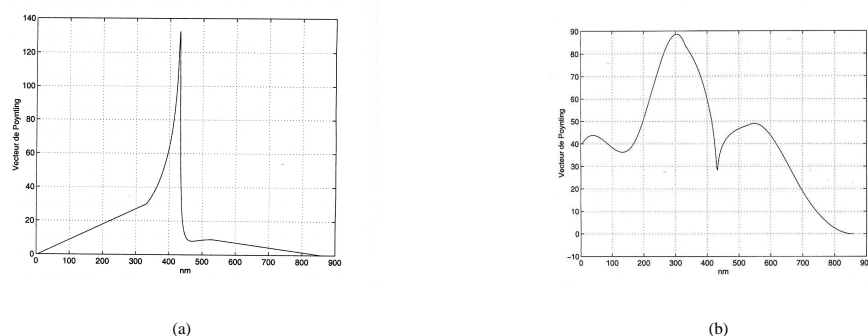


FIG. 11.11: Calcul du vecteur de Poynting, pour un demi-plan conducteur, dont le bord est placé à la cote 430 nm, le champ est polarisé *s* ou *p*, (a) ou (b).

11.5 Cartographie des modes d'un guide

Un autre exemple de cartographie de champ concerne l'étude de modes guidés. Un guide est formé d'une zone de haut indice entourée d'une zone de bas indice ; dans la zone de bas indice existe un champ évanescent, si ce dernier s'étale dans l'air, alors il peut être capté par la sonde, qui en fait la cartographie. Pour des composants réalisés à partir de guides tels que des coupleurs, il est intéressant de voir comment le champ y est réparti. La figure 11.15 issue d'un article de A. Choo & *al.* en est un exemple [380]. On constate que la profondeur de pénétration associée aux modes est en accord avec les prévisions théoriques. L'utilisation d'une telle mesure permet de reconstruire la cartographie du champ proche de composants de l'optique intégrée.

Connaître la structure du champ en sortie d'un guide ou d'une source est une étape essentielle à leur caractérisation. Nous citerons les travaux effectués au sein de l'équipe de J.-M. Moisan dans le cadre des thèses de R. Cella et de F. Mignard. La figure 11.16 montre la structure de différents modes en sortie de guide en fonction des paramètres du guide. Les mesures montrent un bon accord entre la théorie et l'expérience [252, 381]. À partir des mesures en champ proche, la répartition du champ a été établie en fonction de la distance à la face de sortie de la source. On peut ainsi visualiser la divergence du faisceau émis. La structure modale montre des détails de l'ordre de $\lambda/5$. Pour aller plus loin dans la compréhension du couplage entre la sonde et le champ proche, les auteurs de cette étude ont utilisé différents types de sonde afin de quantifier la fonction de transfert associée à la sonde.

Un dernier exemple de mesure de répartition de champ est accessible lorsque l'on veut mesurer une variation de champ en fonction de paramètres tels que la polarisation, la longueur d'onde, etc. La mesure du champ dans des structures de type *BIP* (*Bande Interdite Photonique*) en est une illustration.

Observation de la localisation de champ dans une structure de type *BIP* Les structures *BIP* ou encore cristaux photoniques constituent une nouvelle classe de composants. À cause de leurs caractéristiques géométriques et optiques, il existe des domaines de longueurs d'onde où toute propagation est interdite à l'intérieur de ces structures. La création de défauts localisés dans ces structures fait apparaître des fenêtres de transparence dans la bande interdite. Concernant la description de ces nouveaux matériaux nous conseillons la lecture de l'ouvrage de J. Jouanopoulos & *al.* [382]. Les travaux en champ proche portant sur l'étude de telles structures commencent à être assez courants. Citons les travaux de G. Vander Rodhes & *al.* [383] et de D. Mulin & *al.* [384]. Nous décrirons de façon plus détaillée ces derniers travaux. La structure périodique est formée de plots cylindriques de Si_3N_4 de 200 à 400 nm de diamètre. La sonde vient détecter le champ au-dessus de la structure comme le montre le schéma de la figure 11.18. Le couplage

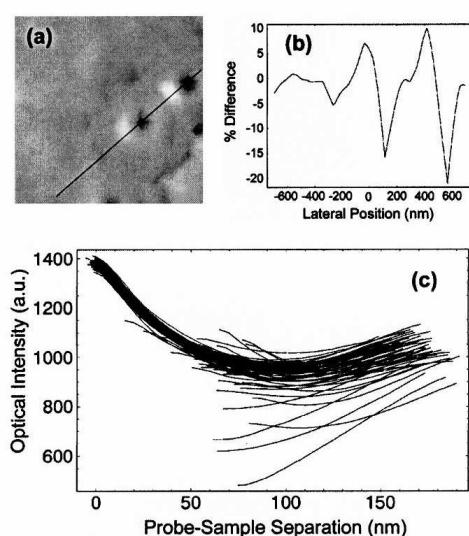


FIG. 11.12: Comparaison entre l'image obtenue en mode hauteur constante (CHM) et l'image déduite de l'image obtenue à distance constante (CGM) et des variations d'intensité détectées lorsque la sonde est reculée (c).

entre le premier guide et la structure se fait par l'intermédiaire de la partie évanescence des modes guidés. Il est intéressant de visualiser la forme et l'extension du champ au voisinage de la structure périodique en fonction de la longueur d'onde de l'onde incidente. La figure 11.19 montre une pénétration réduite du champ pour certaines longueurs d'onde ($\lambda = 854 \text{ nm}$ et $\lambda = 864 \text{ nm}$). Comme l'indiquent les auteurs, les mesures champ proche permettent de caractériser les composants de l'optique intégrée comportant des *BIP*. Des études en champ proche sont encore nécessaires afin de corrélérer la forme du champ mesuré et la réponse spectrale du composant. Il sera intéressant de visualiser la structure du champ de cristaux photoniques ayant des défauts localisés.

11.6 Discussion et conclusion

Le tableau suivant résume les résultats qui ont été discutés au cours de ce chapitre.

Nous avons montré qu'il était possible,

- dans certaines conditions, d'accéder au champ proche optique de différentes structures,
- de reconstruire directement la cartographie du carré du champ électrique, voire du carré du champ magnétique suivant que la sonde était métallisée ou non, à condition que l'on soit dans une configuration de type *PSTM*.

Nous avons vu que suivant les paramètres de la fibre, il pouvait y avoir un phénomène de filtrage qui autorisait ou non l'obtention directe de cette cartographie. Les cartographies obtenues avec asservissement de type shear force, *AFM* ou *STM* sont plus complexes à analyser. À part le cas particulier d'un échantillon plan et à condition de savoir ce que détecte la sonde, il est difficile d'accéder à la cartographie de champ. Par contre, pour suivre l'évolution de la réponse électromagnétique d'un système particulier, cette régulation externe est le seul moyen d'obtenir des résultats quantitatifs et comparables. On a accès à une mesure différentielle.

Type de détection	PSTM	SNOM	Apertureless
Type de régulation	signal optique (iso-intensité)	STM, shear force, AFM	STM, AFM
Limites de la cartographie de champ	de $z=10\text{ nm}$ à $z=\lambda/2$	limitée à la zone où la régulation peut fonctionner, quelques nanomètres. Cette limite peut être supprimée si l'on enregistre le signal lors du recul de la sonde en chaque point de la zone balayée.	
Conditions sur le signal optique	Le signal capté par la sonde doit être à variation monotone	aucune	aucune
Résultats et avantages	Cartographie possible en trois dimensions.	Permet une comparaison réelle d'images obtenues dans différentes conditions	
Qu'est-ce que l'on mesure?	-sonde diélectrique, multimode : le carré du champ électrique -sonde diélectrique métallisée : le champ magnétique dans certaines conditions.	<i>topographie faible</i> : pointe non métallisée on peut mesurer le champ électrique. Si la pointe est métallisée, il faut être prudent. <i>topographie accidentée</i> la mesure est un mélange de topographie et de signal optique	la mesure est reliée au champ au voisinage de l'objet, le lien n'est pas encore bien déterminé.

TAB. 11.1: Comparatif et récapitulatif des différentes cartographies de champ proche.

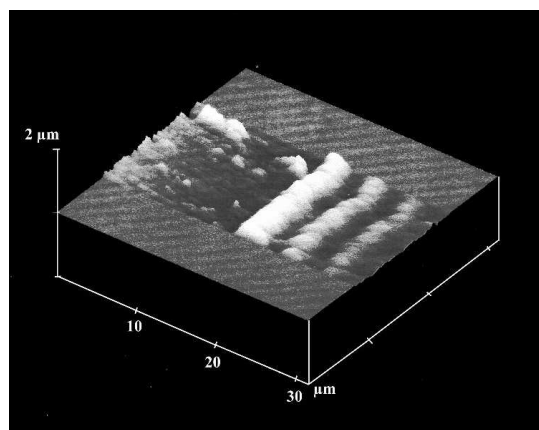


FIG. 11.13: Image en mode intensité constante du champ au voisinage d'une bande d'or déposée sur un substrat diélectrique.

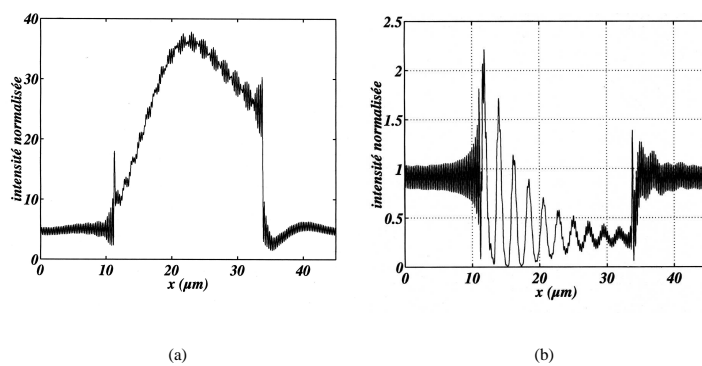


FIG. 11.14: Excitation de plasmon par un bord de marche.

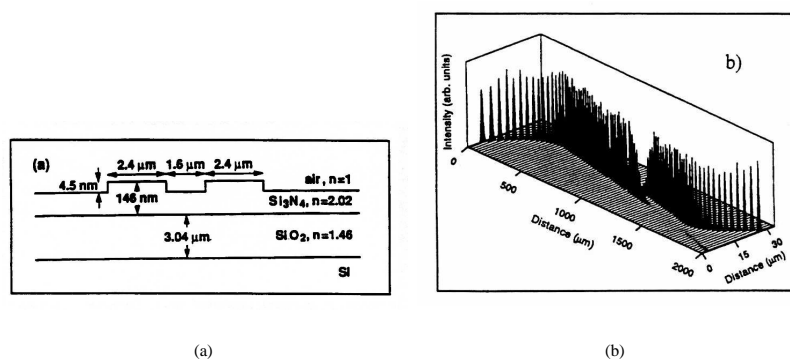


FIG. 11.15: Structure du champ au voisinage d'un coupleur intégré.

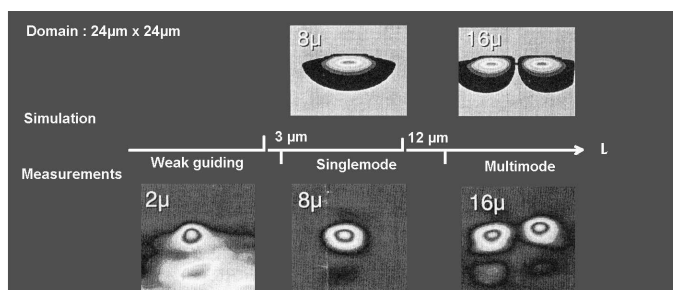


FIG. 11.16: Image de modes et simulations correspondantes.

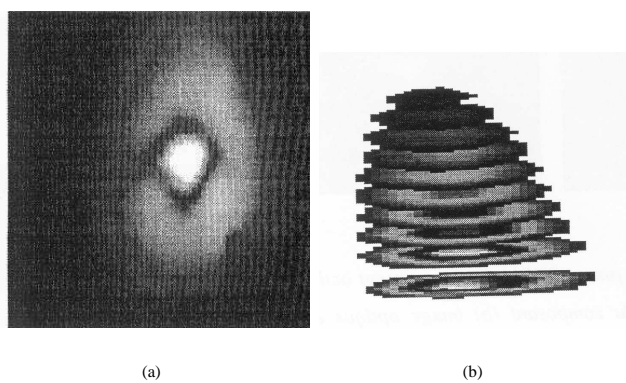


FIG. 11.17: a) Répartition lumineuse en sortie de source. b) Cartographie en trois dimensions.

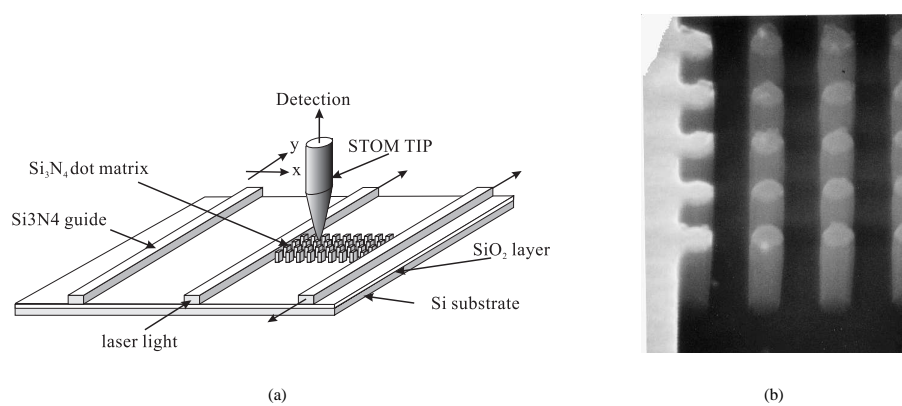


FIG. 11.18: a) Schéma de la configuration, b) image MEB de la structure [384].

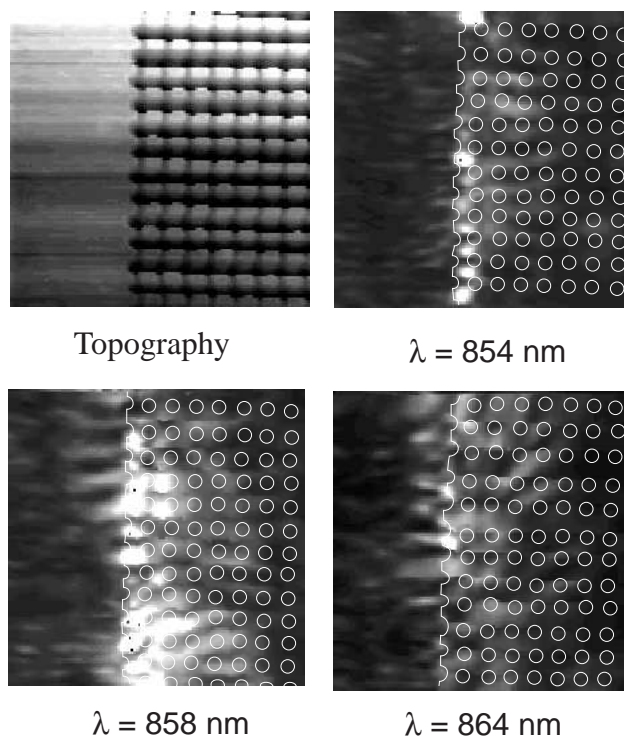


FIG. 11.19: Champ proche détecté au voisinage de la structure BIP pour différentes longueurs d'onde, images topographique et optiques de dimension $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ [384].

Chapitre 12

Spectroscopie moléculaire, molécule unique, fluorescence

Sommaire

12.1 Introduction	237
12.2 Le système moléculaire	238
12.2.1 La molécule libre	238
12.2.2 La molécule dans un milieu	241
12.3 Spectroscopie de molécules uniques	242
12.3.1 Motivations	242
12.3.2 Signal sur bruit et détection	243
12.3.3 Les mesures	245
12.4 Apports du champ proche	248
12.5 Conclusion	249

12.1 Introduction

La microscopie de champ proche optique (NSOM) n'atteint pas la résolution spatiale de ses deux aînées, les microscopies de champ proche par effet tunnel électronique (STM) ou par mesure de force (AFM). Toutefois, elle offre des diagnostics sans équivalent dépassant la simple imagerie. La spectroscopie optique est l'un des principaux et elle a souvent été mise en avant pour justifier le développement de l'optique de champ proche. Le terme spectroscopie désigne de manière générale toutes les techniques qui apportent une information sur les niveaux d'énergie du système étudié ou plus généralement encore une information sur sa dynamique. Une technique spectroscopique dépend largement de la source d'énergie utilisée pour sonder le milieu. La force commune aux spectroscopies optiques est liée à l'existence des sources lasers. Ces sources peuvent être soit d'une finesse spectrale exceptionnelle (fréquence définie parfois avec plus de douze chiffres significatifs!), soit au contraire d'une grande largeur spectrale déterminée par la durée des impulsions, qui peuvent être très brèves (quelques femtosecondes).

Toutefois, ce que recouvre précisément le terme *spectroscopie optique*, c'est-à-dire les quantités mesurées, les techniques, dépend fortement de l'objet étudié et n'est généralement pas présenté dans le cadre de la microscopie de champ proche optique. Cette connaissance trop incomplète ne permet pas de cerner quels sont les apports mutuels de la spectroscopie optique et de la microscopie optique de champ proche. Ce chapitre tente de lever en partie cette difficulté en présentant un domaine de spectroscopie particulier, la spectroscopie de molécules uniques. Deux autres chapitres couvriront des domaines différents, la spectroscopie Raman et celle des semiconducteurs.

La spectroscopie de molécules uniques est une technique où les molécules sondes dopant le milieu sont détectées une à une. Afin de bien comprendre pourquoi et comment la détection d'une seule molécule dopant un solide (ou un liquide) est possible, nous commencerons par de brefs rappels de spectroscopie moléculaire. Cette première section peut être omise par le lecteur familier avec ces notions, son but étant essentiellement d'introduire les notions indispensables et de renvoyer le lecteur à des références bibliographiques. Les principes de la détection de molécules individuelles seront alors présentés et illustrés par

quelques exemples de dispositifs expérimentaux et de mesures réalisées, en particulier par microscopie de champ proche optique. A partir de ces bases, les apports de la microscopie optique de champ proche et ses difficultés par rapport à d'autres approches plus classiques seront discutés.

12.2 Le système moléculaire

La spectroscopie de molécules uniques repose sur l'emploi de molécules fluorescentes, absorbant très efficacement une partie du spectre visible ou proche UV et ré-émettant après absorption un rayonnement décalé vers les grandes longueurs d'onde. Parmi ces molécules, la plupart sont des colorants laser bien connus tels que les rhodamines. Les aromatiques polycycliques (pérylène et dérivés, pentacène, terrylène et dérivés, voir figure 12.1) constituent une famille particulièrement intéressante car ces molécules présentent une grande photostabilité, un critère essentiel pour être détectées individuellement comme nous le verrons dans le § 12.3.2. En biologie, un grand intérêt a été porté aux protéines fluorescentes naturellement telles que la *Green Fluorescent Protein* qui permettent l'emploi des techniques de génie génétique [385]. Les

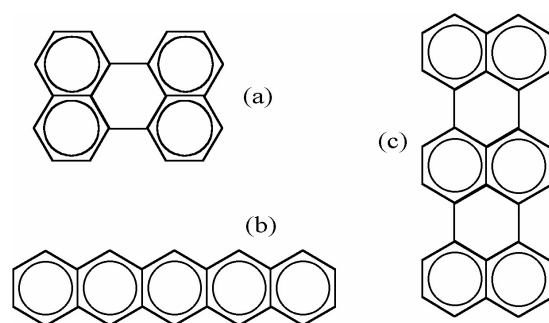


FIG. 12.1: Représentation schématique de quelques molécules polyaromatiques utilisées en détection de molécules uniques : (a) pérylène, (b) pentacène et (c) terrylène.

molécules artificielles (quantum dots) sont aussi l'objet de nombreuses études.

La plupart de ces molécules sont de petits objets, d'une fraction de nanomètre à quelques nanomètres, mais déjà trop complexes pour une description quantique exacte. De plus, en phase solide, la molécule est couplée à son environnement. Nous allons rapidement rappeler quelles approximations permettent de donner une image *simple* de ces systèmes en nous restreignant aux colorants, les notions introduites pouvant être généralisées. Nous traiterons en premier lieu le cas de la molécule en phase gazeuse, puis examinerons les perturbations apportées par un environnement solide ou liquide.

12.2.1 La molécule libre

12.2.1.1 Niveaux d'énergie

Le problème du calcul des niveaux d'énergie d'une molécule même aussi simple que le pérylène (fig. 12.1) est complexe [386]. Cette molécule, l'un des colorants les plus simples, comprend déjà 32 noyaux, 132 électrons. Des approximations permettent de simplifier le calcul des niveaux d'énergie moléculaire car des échelles de temps différentes sont mises en jeu dans les mouvements électroniques et nucléaires. Plus précisément, pour une molécule dans un gaz, on peut distinguer le mouvement de translation avec un temps caractéristique T_t qui est l'intervalle entre collisions (10^{-9} seconde à P_{atm} à plusieurs millisecondes en ultravide), puis le mouvement de rotation avec un temps caractéristique T_r de 10^{-9} seconde à 10^{-12} seconde, puis les mouvements de vibrations de noyaux avec des temps T_v de 10^{-14} seconde à 10^{-15}

seconde et enfin les mouvements électroniques qui sont les plus rapides avec des temps caractéristiques T_e de 10^{-16} seconde à 10^{-17} seconde.

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à séparer les mouvements électroniques et nucléaires : les noyaux lents se déplacent dans le potentiel moyenné sur plusieurs révolutions des électrons. Ce potentiel moyen s'obtient en résolvant le problème électronique à position des noyaux fixes. On obtient des courbes de potentiel moléculaires correspondant aux divers états électroniques. Ce calcul est complexe, mais nous n'aurons besoin que des premiers états électroniques de la molécule. Pour les colorants, les premiers niveaux suivent le schéma de la figure 12.2. Le niveau électronique fondamental est un niveau singulet, noté

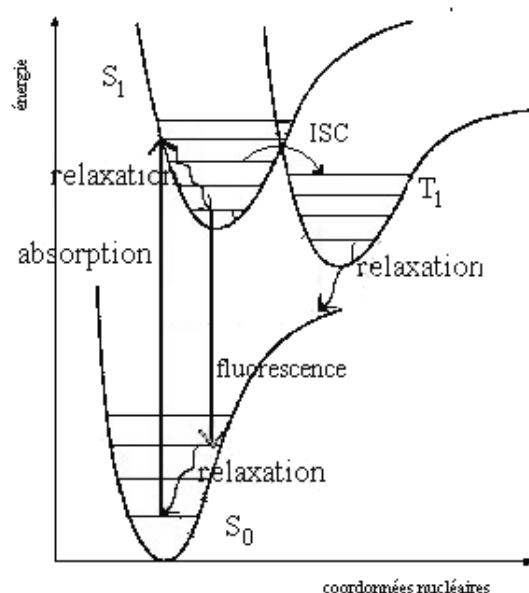


FIG. 12.2: Représentation schématique des courbes de potentiel électronique du singulet S_0 , du singulet S_1 et des niveaux triplets T_1 . Les niveaux d'énergie moléculaire, énergie électronique et de vibration, sont représentés par les traits horizontaux. Les processus impliqués dans le cycle d'émission de fluorescence sont représentés par des flèches. Le cycle principal est absorption-relaxation-fluorescence-relaxation. Le cycle "parasite" correspond au piégeage dans l'état triplet absorption-ISC (transfert S_1 vers T_1)-relaxation ou phosphorescence de T_1 vers S_0 .

S_0 (spin électronique $S = 0$) car pour des questions de stabilité ces molécules contiennent un nombre pairs d'électrons appariés. Les premiers états excités sont un autre singulet, S_1 , et légèrement moins énergétiques trois états triplets T_x , T_y , T_z , (spin électronique $S = 1$) [387]. Sur la figure 12.2, ces trois états sont symbolisés par la courbe T_1 .

Il nous reste à traiter le mouvement des noyaux dans le potentiel électronique. Tout d'abord, on sépare les degrés de vibration, des degrés de libertés dits externes, translation et rotation. Nous ne traiterons pas le problème de degrés de libertés externes pour la molécule libre car ces rappels visent à donner une image de la molécule en phase condensée. Or la forte interaction avec le milieu en phase solide ou liquide modifie profondément la nature de ces mouvements (cf. § 12.2.2 traitant de l'influence du milieu). Le problème vibrationnel est encore complexe à ce stade. Son étude est faite relativement en détail dans le chapitre suivant auquel je renvoie le lecteur intéressé. Les étapes essentielles de sa résolution sont l'utilisation des symétries moléculaires (représentations irréductibles) et en général l'approximation harmonique. Le poten-

tiel électronique est développé au second ordre autour de la position d'équilibre des noyaux. Le problème des vibrations se réduit alors à celui d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques couplés. On appelle modes normaux les modes propres de ce système. Pour la simple molécule de pérylène, on dénombre 90 modes normaux. Si l'on note leur fréquence ν_i , on montre alors qu'en mécanique quantique l'énergie de vibration des noyaux peut prendre une série infinie de valeurs de la forme :

$$E = \sum_i (n_i + 1/2) h\nu_i, \quad (12.1)$$

où la somme porte sur l'ensemble des modes normaux i et où n_i est un entier positif ou nul représentant le nombre de quanta d'excitation de cette vibration (ce qui classiquement s'apparente à l'amplitude de vibration de ce mode) et h la constante de Planck. Nous avons représenté sur la figure 12.2 les niveaux d'énergie de la molécule qui correspondent à l'énergie électronique plus l'énergie de vibration E par des séries de niveaux horizontaux.

12.2.1.2 Transitions radiatives

La spectroscopie ne mesure pas directement la position des niveaux électroniques mais la différence d'énergie de deux niveaux reliés par une transition radiative. Comme nous l'avons vu, les molécules sont de petits objets et l'approximation dipolaire est en général valide. La section efficace d'absorption σ_{ij} entre deux états i et j de la molécule, représentés par leur fonction d'onde ψ^i et ψ^j respectivement est

$$\sigma_{ij} \propto |\langle \psi^j | D \cdot n | \psi^i \rangle|^2 \quad (12.2)$$

avec

$$D = e \sum_N q_N r_N - e \sum_e r_e, \quad (12.3)$$

où eq_N et r_N sont les charges et positions des noyaux et r_e la position des électrons et n est la direction du champ exciteur, $-e$ la charge de l'électron. Si les états i et j sont construits à partir du même état électronique et ne diffèrent que par l'excitation vibrationnelle des noyaux, on parle de transition vibrationnelle et elle est en général située dans l'infrarouge (cf chapitre suivant). Ici, nous sommes intéressés par le cas où les états i et j sont construits à partir d'états électroniques différents. En ne tenant compte que des degrés de liberté électronique et de vibration, on peut montrer que l'approximation de Born–Oppenheimer permet d'écrire la fonction d'onde ψ^i des électrons et noyaux d'un état sous la forme

$$\psi^i = \epsilon^i N^i \quad (12.4)$$

où ϵ^i et N^i sont des fonctions d'onde décrivant respectivement les électrons et les noyaux. La section efficace d'absorption peut se ré-écrire sous la forme :

$$\sigma_{ij} \propto |\langle N^j | D(r_N) \cdot n | N^i \rangle|^2 \quad \text{avec} \quad D(r_N) = \langle \epsilon^j | D | \epsilon^i \rangle, \quad (12.5)$$

qui se simplifie dans le cadre de l'approximation de Franck–Condon :

$$\sigma_{ij} \approx (D(r_N^0) \cdot n)^2 |\langle N^j | N^i \rangle|^2 \quad \text{approx. de Franck–Condon}, \quad (12.6)$$

où r_N^0 est la position d'équilibre des noyaux. La section efficace est proportionnelle au moment dipolaire de transition qui ne dépend que des états électroniques et au facteur dit de Franck–Condon, qui ne dépend que du recouvrement (mesure de similitude) des fonctions de vibration nucléaire de l'état initial et final. Il en résulte des règles de sélection qui déterminent quels couples d'états peuvent être reliés par une transition forte. En particulier, le moment de transition dipolaire n'est important que si les états électroniques initial et final ont même spin. Dans notre schéma (fig. 12.2), seule la transition $S_0 - S_1$ est forte. Les transitions du type $S - T$ ne sont pas permises en première approximation. Il existe de nombreuses autres règles de sélection qui reposent sur les symétries moléculaires, en particulier pour l'existence d'un recouvrement entre fonctions d'onde nucléaires.

12.2.1.3 Largeur des raies

Nous venons d'examiner les transitions permises. Si ces raies correspondaient à des niveaux discrets d'un système moléculaire parfaitement isolé, elles seraient infiniment fines, c'est à dire de fréquence parfaitement déterminée. En fait, il existe de nombreux couplages que nous avons négligés. En particulier, la molécule est toujours couplée au bain du rayonnement électromagnétique et, dans un gaz, subit toujours des collisions. De même, l'image simple de la molécule que nous avons donnée suppose d'avoir négligé certains autres couplages, comme les termes anharmoniques ou les termes de spin-orbite dont nous ne pouvons pas parler ici. Ces couplages sont faibles. Par exemple, le couplage avec le rayonnement est responsable de la durée de vie τ finie, de l'ordre de quelques nanosecondes, du niveau excité S_1 dans un colorant. L'incertitude en fréquence correspondant, $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$, n'est typiquement que de quelques dizaines de Mégahertz. De même, les termes de spin-orbite permettent des transitions avec changement de spin. Ainsi le singulet S_1 peut-il relaxer sans émission de photon vers T_1 (intersystem crossing ISC) et le triplet T_1 vers S_0 . T_1 acquiert une durée de vie de l'ordre de la milliseconde. Ces processus sont importants pour la détection de molécules uniques car le triplet, de longue durée de vie, devient un état « piège » qui interrompt le processus de fluorescence. Les termes anharmoniques sont à l'origine de la durée de vie picoseconde des états vibrationnels très excités. L'ensemble de ces élargissements forme l'élargissement homogène des raies, car il existe même pour une mesure d'absorption idéale sur une molécule unique avec un état initial parfaitement déterminé. Dans une mesure d'absorption réelle, il faut d'autre part tenir compte des deux autres sources d'élargissement. L'état initial n'est pas parfaitement déterminé. On mesure simultanément toutes les transitions à partir de tous les états qui sont peuplés thermiquement, suivant une distribution de Boltzmann. D'autre part, on ne s'intéresse en général pas à une molécule unique. Or même dans un gaz, toutes les molécules ne sont pas équivalentes, elles diffèrent par leur vitesse. Or la fréquence apparente d'une molécule en mouvement est décalée par effet Doppler. La superposition des spectres de l'ensemble des molécules produit donc un élargissement des raies qui est typiquement de l'ordre du GHz à température ambiante.

12.2.2 La molécule dans un milieu

Le milieu affecte à la fois la position des niveaux d'énergie et leur largeur. La molécule constitue en cela une sonde de son environnement local. Comme nous allons le voir, il reste cependant une signature spectroscopique de sa nature chimique.

12.2.2.1 Modifications des niveaux

Les niveaux électroniques sont très sensibles à l'environnement et sont largement déplacés. De nombreuses applications en résultent en particulier dans le domaine des marqueurs biologiques qui peuvent être des sondes sensibles au pH, à certaines concentrations ioniques ou au potentiel redox local. Sans évoquer ces exemples extrêmes où le milieu induit en général un changement de conformation de la molécule (protonation, isomérisation, par exemple), il existe généralement un déplacement important par solvation qui peut être de plusieurs Téraherz.

La modification des niveaux vibrationnels est relativement plus réduite. Le spectre infrarouge ou Raman reste caractéristique de l'identité chimique de la molécule. Les perturbations des niveaux vibrationnels apportent de nombreux renseignements sur l'environnement local des molécules (voir chapitre suivant). Ajoutons un mot sur la modification des degrés externes translation, rotation en phase solide. Ces degrés de liberté sont fortement couplés aux modes de vibration de l'environnement. La molécule étant une impureté très différente de la matrice, il résulte de ce couplage de modes de vibrations mixte molécule-matrice, fortement localisés autour de la molécule, parfois appelés modes locaux.

12.2.2.2 Modification des largeurs de raies

L'ensemble des niveaux vibrationnels excités acquièrent une durée de vie typiquement picoseconde. Ils peuvent se désexciter, d'une part, directement par émission de phonons dans la matrice, d'autre part, par redistribution intramoléculaire comme pour la molécule libre, mais celle-ci est plus efficace car elle peut

être assistée par émission de phonons. Une autre relaxation assistée par le milieu, est la relaxation T_1 vers S_0 qui est favorable à la détection de molécule unique car elle diminue la durée de vie de l'état piège T_1 .

Les raies électroniques sont aussi affectées par l'interaction avec le bain de mode de vibrations de la matrice et les modes locaux. A température ambiante, l'élargissement est considérable, typiquement de quelques GHz à quelques milliers de GHz . Il faut mentionner à part le cas des très basses températures [388]. On peut alors observer des raies à zéro phonon, qui sont l'équivalent des raies sans effet de recul en spectroscopie γ Mössbauer. Pour une raie purement électronique (pas de quanta de vibration dans l'état initial et final), on peut atteindre ou être proche de la largeur limitée par la durée de vie du niveau. Il faut noter qu'en première approximation, l'intégrale en fréquence de la section efficace varie peu avec la température. La section efficace est donc inversement proportionnelle à la largeur de raie et diminue beaucoup quand la température augmente.

Nous venons de discuter de l'élargissement homogène des raies électroniques. En phase condensée, l'élargissement inhomogène est aussi très important. Dans les solides non-cristallins et dans une moindre mesure dans les solides cristallins à cause des défauts, chaque molécule a un environnement qui lui est spécifique. Or nous avons vu au paragraphe précédent que la solvation provoquait un déplacement très important de la position de la raie en milieu solide par rapport à la phase gazeuse. Chaque molécule ayant un environnement différent, ce déplacement varie de site en site. Il en résulte, lorsque la mesure est réalisée sur un grand nombre de molécules simultanément, un élargissement des raies (dit inhomogène) extrêmement important, de l'ordre du THz et jusqu'à quelques dizaines de THz dans les matériaux désordonnés ou présentant différents sites d'adsorption ou de dopage tels que les surfaces, les polymères, les milieux biologiques. Un tel élargissement prive d'intérêt la plupart des mesures spectroscopiques. Plusieurs approches ont été développées pour éviter cet écueil. La spectroscopie de molécules uniques est l'une des plus récentes et l'une des plus puissantes quand elle est applicable.

12.3 Spectroscopie de molécules uniques

La spectroscopie de molécules uniques est une technique spectroscopique qui analyse une à une des molécules fluorescentes «sonde» d'un milieu, où molécules est à prendre au sens large (cf. § 12.2). Les milieux peuvent être variés, solides, surfaces, liquides ou même des milieux complexes comme les milieux biologiques. Le paragraphe précédent a introduit l'une des premières motivations de cette approche, la suppression de l'élargissement inhomogène. En fait, les intérêts de cette approche dépassent largement cette seule motivation et seront présentés au paragraphe suivant. Armés de cette motivation, nous examinerons dans quelles situations cette technique est applicable. Le signal émis par une seule molécule est relativement faible et doit être séparé de la diffusion propre du milieu. Sa détection impose des conditions sur le système moléculaire et sur le dispositif de détection. Nous terminerons cette section par quelques exemples démontrant que le rapport signal sur bruit dans ces expériences peut être suffisamment élevé pour permettre des mesures variées. Signalons pour le lecteur désirant approfondir ce domaine qu'il existe plusieurs articles de revue [385, 389–394] et un livre récemment paru sur ce sujet [395].

12.3.1 Motivations

Comme nous l'avons vu chaque molécule est dans un environnement spécifique. Moyenner les informations spectroscopiques sur un ensemble très inhomogène de sites conduit à un élargissement des raies et à une réduction notable de la quantité d'information. Les inhomogénéités peuvent être dues à l'environnement, mais aussi à la synthèse de la molécule. Pour les colorants, les méthodes de synthèse permettent d'obtenir des molécules quasi-identiques, sauf en ce qui concerne leur composition isotopique qui n'est en général pas contrôlée. Pour d'autres nano-objets fluorescents, comme les boîtes quantiques et diverses nano-particules, il existe en général une large inhomogénéité de synthèse. Détecter une seule molécule permet non seulement de s'affranchir de ces inhomogénéités d'environnement ou de synthèse, mais de les exploiter. Par exemple, si la synthèse fournit plusieurs tailles de nano-particules, en les étudiant une à une par une technique spectroscopique combinée à une imagerie en champ proche optique (NSOM) ou de force (AFM), on obtient non seulement une information beaucoup plus détaillée sur les propriétés microscopiques des particules, mais on peut aussi analyser les effets de taille. De même, l'inhomogénéité de

sites peut être vu comme autant de préparation de la molécule avec des contraintes spécifiques (orientation, champ local, etc). Si l'on sait déterminer à partir de mesures spectroscopiques la valeur de ces contraintes et l'évolution d'autres paramètres moléculaires, on a l'occasion d'étudier la molécule dans des états difficilement accessibles par des techniques de laboratoire.

Un autre point fort de la spectroscopie de molécules uniques est de permettre l'étude de processus dynamiques sans contrainte de synchronisation. C'est un avantage pour l'étude des processus spontanés, que l'on peut illustrer sur deux exemples. Le premier est celui des matrices vitreuses polymères. Une telle matrice n'est pas figée, même à basse température. Une molécule unique permet de suivre ces changements importants de son environnement local [395]. Les changements en différents sites ne sont pas synchrones. De plus, les évolutions locales ont en général tendance à se « compenser » statistiquement et la distribution des sites occupés varie peu. Une étude multimolécule qui n'est sensible qu'à la distribution moyenne des sites occupés perd toute l'information microscopique sur le dynamique des changements. Un autre exemple est celui des molécules présentant un équilibre chimique entre deux formes. Les changements de conformation des différentes molécules étant indépendants, on peut développer les mêmes arguments que pour le changement d'environnement. Dans un exemple aussi simple, il existe souvent une façon indirecte de réintroduire une synchronisation au niveau macroscopique. A l'instant initial de l'expérience, on peut détruire sélectivement, par photochimie par exemple, l'une des conformations et suivre le retour à l'équilibre de la répartition entre les deux configurations. Toutefois, la réintroduction d'une synchronisation artificielle est parfois non seulement difficile mais aussi inefficace. C'est le cas des processus comprenant au moins deux étapes de durées aléatoires. Un premier exemple simple d'un tel processus est le dégroupement de photons ou *antibunching*. L'*antibunching* est la propriété d'une molécule d'avoir une probabilité nulle de ré-émettre un photon juste après l'émission d'un premier photon. Il faut en fait laisser le temps à la source d'excitation de « repomper » la molécule dans l'état excité. Avec une excitation continue, un tel processus est analysable sur une molécule unique [396]. Les molécules absorbant et émettant indépendamment les unes des autres, cette observation n'est pas possible avec un grand nombre de molécules. On peut essayer d'introduire une synchronisation artificielle en ne déclenchant l'excitation qu'à l'instant initial de l'expérience. Alors la première absorption de toutes les molécules est synchronisée. Par contre, l'instant de la première émission spontanée est par nature aléatoire, ce qui désynchronise les molécules. Même en ayant synchronisé la première absorption, on obtient une distribution pour le temps d'émission du premier photon (ce qui est d'ailleurs l'une des méthodes pour mesurer la durée de vie du niveau). L'intervalle « noir » existant entre le premier photon spontané et le second photon spontané émis par une seule molécule ne peut être observé sur un ensemble de molécules. C'est l'une des signatures que l'on étudie bien une molécule unique. Un autre exemple important de processus difficile à synchroniser sont les chaînes de réactions chimiques ou biologiques. Comme nous l'avons vu, on peut parfois synchroniser le démarrage de la chaîne de manière photochimique, mais chaque étape présentant soit une durée aléatoire, soit une durée qui dépend légèrement du site dans lequel est la molécule, les différentes chaînes sont rapidement désynchronisées. La molécule unique évite cet écueil.

Le dernier aspect qu'il est intéressant de souligner est que la détection de molécules uniques permet d'exploiter la taille extrêmement réduite des molécules pour obtenir des nanocapteurs. Des mesures locales de *pH* ont par exemple été réalisées à partir d'une molécule unique [397]. En combinant la possibilité de marquer par des molécules, des zones spécifiques, comme le permettent certaines techniques biologiques, et le caractère local d'un tel marquage, on obtient une mesure des paramètres locaux d'un site, mais aussi en détection de molécules uniques des mesures de distance entre sites marqués en fonction du temps, c'est à dire la dynamique de l'objet étudié [385].

12.3.2 Signal sur bruit et détection en fluorescence

Nous venons de voir que la détection de molécule unique est un outil puissant de spectroscopie en phase condensée. Le prix à payer est que la détection de la fluorescence d'une molécule unique est plus complexe que celle d'un ensemble de plusieurs millions de molécules. D'une part, le signal émis par une seule molécule sonde doit dominer les signaux de diffusion émis par les très nombreuses molécules du milieu et, d'autre part, il faut sélectionner une seule des molécules sonde.

Pour ne sélectionner qu'une seule molécule sonde, le plus simple est de diminuer leur concentration pour qu'il n'y en ait qu'une seule dans le volume sondé. C'est d'ailleurs l'approche utilisée à température

ambiante. Pour garder une densité de marqueurs importante pour bien “cartographier” l'échantillon, on a intérêt à sonder le volume le plus faible possible. Pour cela, le champ proche optique est une technique de choix, mais de nombreuses expériences sont aussi réalisées par microscopie classique. A basse température, un tri spectral supplémentaire est possible. Les molécules ont des fréquences d'absorption différentes car chacune a un environnement spécifique. De plus, nous avons vu que les raies d'absorption étaient très étroites à basse température. Il est alors possible de travailler avec quelques milliers de molécules dans le volume sondé. Leurs raies d'absorption ne se recouvrant pas ou peu, on peut n'en sélectionner qu'une seule par le choix de la fréquence d'excitation. L'élargissement des raies rend ce tri spectral peu efficace à température ambiante.

Il reste à rendre le signal de la molécule sonde dominant devant les signaux de diffusion émis par les très nombreuses molécules du milieu sondées simultanément. Cela n'est réalisable que si le milieu est peu diffusant et non fluorescent à la longueur d'onde d'excitation, qui est choisie de façon à exciter à résonance la molécule sonde. Pour ne pas être gêné par le bruit de photon du faisceau excitateur et pour éviter la diffusion de milieu qui est essentiellement de la diffusion Rayleigh à la même longueur d'onde que l'excitation, il est avantageux de détecter la fluorescence de la sonde émise à plus grande longueur d'onde et de bloquer la lumière excitatrice avec un filtre qui passe les grandes longueurs d'onde. Le cycle d'excitation moléculaire est alors celui représenté sur la figure 12.2. La molécule cycle principalement entre le singulet S_0 et le singulet S_1 . Ce cycle comprend le pompage de S_0 vers S_1 par le laser excitateur. Si la molécule est portée sur un niveau vibrationnel excité, elle relaxe rapidement (cf. § 12.2.2.2). Puis elle émet un photon de fluorescence vers un niveau vibrationnel de S_0 , qui peut être excité. La lumière émise est donc de plus grande longueur d'onde que celle du faisceau excitateur et passe dans le système de détection. Puis la molécule relaxe rapidement vers le fondamental de S_0 d'où elle peut être “repompée” vers S_1 . Si ce cycle principal était le seul, pour un pompage fort, la molécule pourrait émettre plus de 10^8 photons par seconde. Malheureusement, comme nous l'avons vu dans le § 12.2, elle a aussi une faible probabilité de se désexciter de S_1 vers le triplet T_1 sans émission de photon. L'état triplet est un état piège qui interrompt le cycle de fluorescence pendant la durée de vie de T_1 qui est longue, d'une fraction à quelques millisecondes car la transition T_1 vers S_0 est interdite (cf. § 12.2). Ce chemin parasite limite le nombre maximal R_{max} de cycles de fluorescence par seconde. Il existe une intensité dite de saturation I_s pour laquelle on atteint un taux de fluorescence égal à $R_{max}/2$. Pour des intensités supérieures, on augmente peu (moins que linéairement) le taux de fluorescence, par contre la diffusion du milieu continue d'augmenter de manière linéaire. On conçoit aisément que le meilleur rapport signal sur bruit sera atteint pour une intensité de l'ordre de I_s . Il faut signaler pour terminer cette discussion qualitative qu'une molécule n'émet en général qu'un nombre limité N_{max} de photons avant d'être détruite photochimiquement. Le milieu (nature, gaz dissous, température) joue un rôle déterminant dans cette destruction.

A l'aide de ces éléments, le rapport signal sur bruit dans une expérience de détection de molécule unique par fluorescence peut être évalué quantitativement. Le signal émis S est de la forme :

$$S = \eta \sigma I \tau, \quad (12.7)$$

où σ est la section efficace d'absorption de la transition « pompée », I l'intensité d'excitation (photons/cm²), η la probabilité de détecter un photon après une absorption et τ le temps d'acquisition. η peut s'exprimer comme le produit de l'efficacité quantique d'émission (probabilité que la molécule émette un photon après une absorption) par l'efficacité de la chaîne de détection (optique de collection, filtres, détecteur). Pour un colorant typique, en travaillant avec une intensité excitatrice maximale (proche de l'intensité de saturation I_s), avec une efficacité de détection de 1% (détection optimisée mais aisément réalisable), l'ordre de grandeur du signal détecté est de quelques centaines à quelques milliers de coups par seconde. En l'absence de diffusion parasite, il serait aisément détectable.

Le bruit de détection S' s'exprime comme :

$$S' = \eta' (\sigma_{Raman} + k \sigma_{Rayleigh}) I n V \tau + N_d \tau, \quad (12.8)$$

où n est la densité de molécules de la matrice (typiquement 10^{11} mol/μm³), V le volume sondé, σ_{Raman} la section de diffusion Raman du milieu ($\approx 10^{-30}$ cm²), $\sigma_{Rayleigh}$ la section de diffusion Rayleigh ($\approx 10^{-20}$ cm²) et k la transmission de la chaîne de détection à la longueur d'onde d'excitation compte tenu du rejet de cette longueur d'onde par les filtres. Dans un montage typique où un filtrage suffisant mais minimal

à la longueur d'onde d'excitation est utilisé de façon à optimiser la transmission de la fluorescence, on a $k \approx 10^{-7}$. N_d est le bruit de fond du système de détection qui pour les détecteurs modernes (photodiode à avalanche en régime Geiger par exemple) n'est que de la dizaine de coups par seconde. Ce bruit est négligeable dans la plupart des expériences. Dans une expérience typique, le bruit dominant est donc le bruit Rayleigh auquel se superpose parfois un peu de fluorescence résiduelle du milieu. On obtient donc l'expression suivante pour le rapport signal sur bruit :

$$\frac{S}{B} = \frac{S}{\sqrt{S+S_d}} \propto \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha V}{\sigma}}} \sqrt{\eta \sigma I \tau}. \quad (12.9)$$

Le facteur $\eta \sigma I \tau$ représente le nombre total de photons détectés. $(\eta \sigma I \tau)^{1/2}$ est donc la limite fondamentale imposée par le bruit de photon quantique. Elle est déterminée par la photostabilité de la molécule qui ne peut émettre qu'un nombre N_{max} de photons et par l'efficacité du système de collection. On choisit donc des molécules photostables et l'efficacité de collection doit être optimisée. A température ambiante, pour une rhodamine et une efficacité de détection de 1%, S/B vaut typiquement quelques centaines si on accumule jusqu'à la photodestruction moléculaire et est de l'ordre de $30 \text{ Hz}^{-1/2}$, ce qui donne un temps minimal de détection de l'ordre de la milliseconde. Fondamentalement, la détection est donc réalisable avec un bon rapport signal sur bruit et l'on peut signaler que les rhodamines sont des molécules beaucoup moins favorables que des molécules très photostables comme certains dérivés polyaromatiques, le terryène par exemple (cf. § 12.2).

Le facteur $(1 + \alpha V / \sigma)^{-1/2}$ traduit la dégradation de ce rapport signal sur bruit par la diffusion du milieu. Deux approches ont été suivies pour optimiser ce facteur. La première, historiquement, est l'optimisation du couple molécule/environnement. On se place à basse température où la section efficace σ est grande (cf. § 12.2.2) et l'on choisit un milieu très peu diffusant (α petit). La seconde approche est de réduire le volume d'excitation. C'est l'approche suivie pour les études à température ambiante. Les deux dispositifs principaux utilisés pour sonder un faible volume sont la microscopie classique, en particulier confocale et le champ proche optique qui paradoxalement fut la première méthode employée. La figure 12.3 illustre deux dispositifs expérimentaux qui suivent ses principes. Le dispositif (a) à basse température n'a pas besoin d'une sélection spatiale sévère. Il utilise une fibre monomode pour l'excitation et le volume analysé est de l'ordre de $100 \mu\text{m}^3$. Le dispositif (b) est celui utilisé par notre équipe à température ambiante. Sans la pointe AFM, c'est un microscope confocal. Le volume sondé est alors typiquement de l'ordre du μm^3 . Lorsque la pointe AFM est installée, c'est un microscope de champ proche sans ouverture par exaltation [398]. Le volume sondé peut être réduit à $10^4 \mu\text{m}^3$!

12.3.3 Les mesures

De très nombreuses mesures ont été réalisées à partir de molécules uniques et ce chapitre ne peut pas en donner une revue. Le but de ce paragraphe est plutôt de montrer la variété des mesures disponibles à partir de quelques exemples.

12.3.3.1 Mesures à basse température

À basse température les raies spectrales sont peu élargies. En dispersant la fluorescence collectée à l'aide d'un spectrographe, on a directement accès au spectre vibrationnel de la molécule. La figure 12.4 montre un tel spectre [399]. La molécule étudiée est une molécule de terryène dans une matrice de polyéthylène. À l'aide d'un tel spectre, on a une signature de l'identité chimique de la molécule et avec une résolution suffisante on peut même déterminer sa composition isotopique. Ce type d'expérience atteint la sensibilité ultime de l'analyse chimique. De même, comme il sera expliqué dans le chapitre suivant sur la spectroscopie de vibration, certains déplacements des raies renseignent sur l'environnement local de la molécule. Il existe de nombreuses autres expériences qui ont utilisé l'extrême finesse de la raie d'absorption à basse température et donc sa sensibilité à de nombreuses perturbations pour étudier les effets de pression, l'existence de champs électriques locaux, l'influence de champs électrique ou magnétique extérieurs [395]. Les expériences récentes utilisent de plus en plus un microscope confocal en froid, non pas pour des ques-

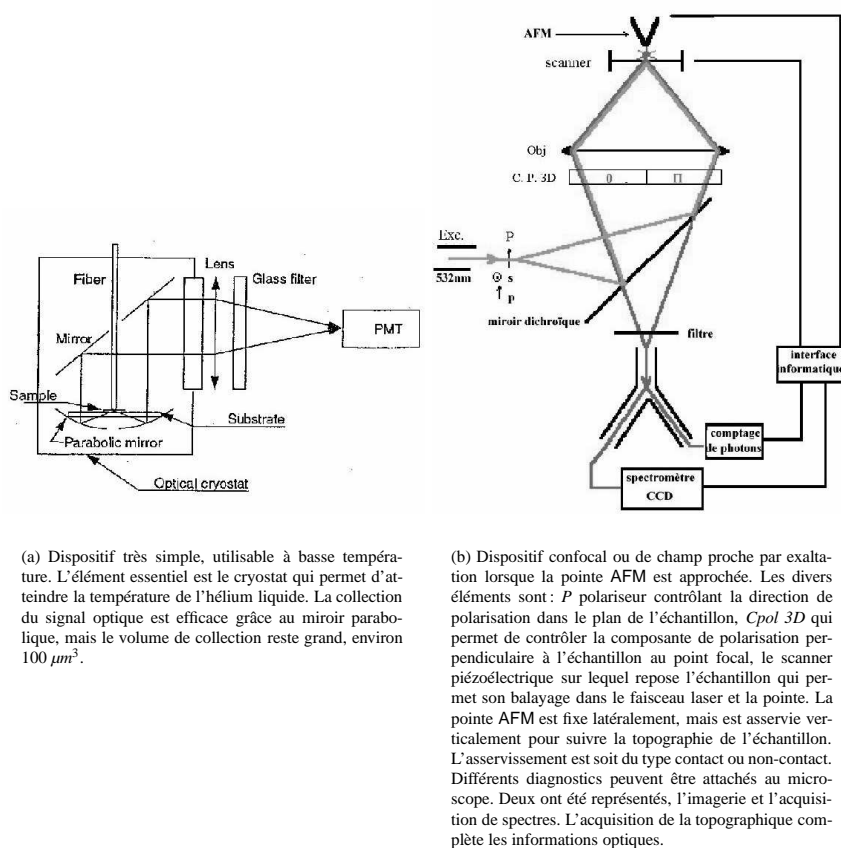


FIG. 12.3: Exemples de dispositifs expérimentaux utilisés pour la détection de molécule unique.

tions de réduction du bruit de l'environnement mais pour sa grande efficacité de collection et la qualité de l'imagerie. Très peu de microscopes optiques de champ proche travaillent à froid et leur mise au point pour obtenir un fonctionnement reproductible est délicate. Toutefois, quelques exemples montrent qu'il existe un champ d'application pour de tels appareils, en particulier dans le domaine de la nano-électronique et des supraconducteurs [359]. En résumé, il est possible d'obtenir de nombreuses informations sur la chimie et la conformation locale à basse température. Ce domaine est celui où la molécule est aussi une sonde et un modèle idéal. De nombreuses expériences d'optique quantique peuvent être réalisées. Par contre, de nombreux systèmes ne sont pas compatibles avec un tel environnement cryogénique et, même pour les systèmes qui le sont, leur dynamique est profondément modifiée. Ces raisons ont suscité un effort important pour étendre la spectroscopie de molécules uniques à température ambiante ces dernières années, en particulier pour l'étude des systèmes biologiques.

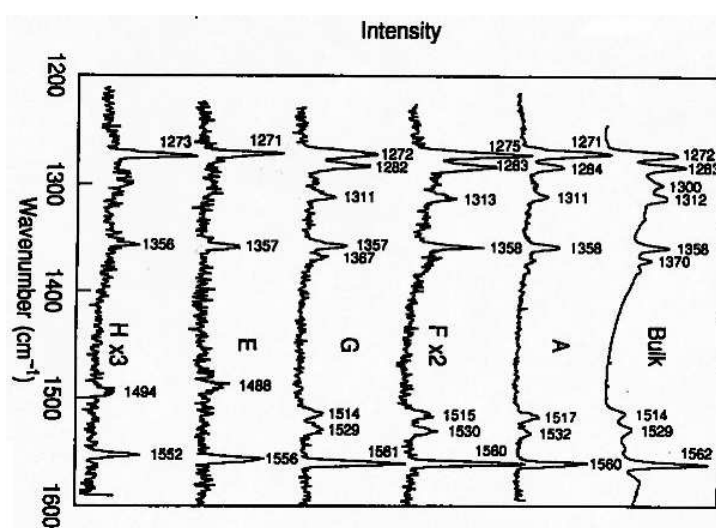


FIG. 12.4: La première trace est le spectre « multimolécules » de molécules de terryène en matrice de polyéthylène. Les traces suivantes sont les spectres de molécules étudiées individuellement. Chaque spectre permet de caractériser sans ambiguïté la nature chimique de la molécule analysée. De plus, on peut remarquer que le premier spectre « multimolécules » est en fait une moyenne sur essentiellement deux types de spectres différents (type I: traces A, F, G; type II: traces E et F). Certains détails du spectre dépendent de l'environnement local et des contraintes exercées par l'environnement local, comme le dédoublement de la raie à 1272 cm^{-1} [399].

12.3.3.2 Mesures à température ambiante

À température ambiante, l'élargissement spectral des raies ne permet pas une analyse chimique fine, comme celle de la composition isotopique. Toutefois, des effets importants peuvent encore être visibles sur le spectre. La figure 12.5 illustre une telle situation dans le cas de molécules de pérylène orange dopant une matrice sol-gel. Ces molécules peuvent s'agréger et former de petits agrégats. L'imagerie confocale discrimine peu les molécules isolées et agrégées. Par contre, une analyse spectrale montre une très nette différence entre ces objets. De même, de nombreuses molécules ont été développées pour que l'environnement puisse affecter profondément leur spectre d'absorption ou d'émission. Ainsi, des mesures de pH , de concentration en Ca^{2+} ont-elles été réalisées à l'échelle de la molécule unique. À température ambiante, la dynamique des nano-objets est rapide. Le temps devient une dimension importante et le suivi par simple imagerie de fluorescence d'une quantité comme la position spatiale des molécules, c'est à dire une mesure de diffusion spatiale à l'échelle d'une molécule, peut apporter des informations précieuses sur le système étudié. Par exemple, dans les membranes lipidiques, l'existence de domaines de composition différente, leur taille et en partie leur nature peuvent être déduites de telles expériences [400]. La mesure d'autres paramètres spectroscopiques permet des analyses plus fines. La figure 12.6 montre que l'orientation du dipôle de transition moléculaire (cf. § 12.2.1.2) peut être déterminée sur une molécule unique en microscopie confocale ou en microscopie optique de champ proche. Le suivi d'une telle quantité au cours du temps permet de suivre des rotations lentes [401], contrairement aux mesures multimolécules de dépolarisation. Cette technique est utilisée en particulier en biologie pour suivre la dynamique de moteurs moléculaires, par exemple celle du $F_1 - ATPase$ par le groupe de K. Kinoshita à Keio University au Japon. Une autre grandeur qui peut être exploitée à température ambiante est la durée de vie. Celle-ci peut dépendre directement de l'environnement et permettre la mesure de paramètres locaux comme la concentration en Ca^{2+} avec la

molécule de *Calcium Green*. Elle peut aussi être affectée par la présence d'un « quencher », c'est-à-dire d'une molécule (dite accepteur) vers laquelle la molécule sondée (dite donneur) peut transférer son énergie sans émettre de photon. Ce type de transfert d'énergie, dit *transfert de Förster ou FRET*, est très utilisé car il n'intervient que si la distance R entre le donneur et l'accepteur est plus petite qu'une dizaine de nanomètres. De plus, la dépendance en $1/R^6$ du taux de transfert donne une échelle de distance si les orientations du donneur et de l'accepteur sont aléatoires ou connues. En greffant, un tel couple donneur/accepteur sur une molécule biologique, on peut suivre ses mouvements fins [402].

12.4 Apports du champ proche en spectroscopie de molécules uniques

Nous avons vu que les deux grandes approches pour la spectroscopie de molécules uniques à température ambiante sont la microscopie optique classique, en particulier la microscopie confocale et la microscopie optique en champ proche. Cette dernière section essaie de comparer les points forts et les faiblesses de l'approche par microscopie de champ proche optique par rapport à une approche classique du type confocale.

La microscopie de champ proche optique n'a été appliquée à l'étude des molécules uniques qu'en 1993. Ce n'est pas une technique aussi mature que la microscopie confocale. Elle est relativement lourde à mettre en œuvre. De plus, les techniques d'asservissement sont loin de permettre des vitesses de balayages comparables à celle de l'imagerie confocale ou parfois jusqu'à 500 *images/s* sont prises. Une telle vitesse d'acquisition est un gros avantage dans l'étude de particules diffusantes. En microscopie, des molécules uniques ont pu être étudiées dans de nombreux milieux, en particulier en milieu liquide (solution aqueuse, lipides, etc.) En spectroscopie de champ proche, seules des diffusions lentes ont été suivies, comme la diffusion en matrice polymère. Une autre limite de la microscopie de champ proche à ouverture est l'intensité limitée que peut délivrer la source, ce qui d'une part ralentit l'acquisition et d'autre part rend inutilisable la spectroscopie non-linéaire. De nombreux diagnostics (dont nous avons discuté dans le § 12.3.3.1 sur les mesures réalisées) ont été optimisés en microscopie confocale (mesure de durée de vie, *FRET*, etc.) alors que leur utilisation en microscopie optique de champ proche en est encore au stade de la validation. Il faut enfin noter qu'un microscope confocal travaille réellement en trois dimensions et est capable d'étudier des molécules relativement loin (jusqu'à 100 μm) de la surface alors que le microscope optique de champ proche est limité aux premiers 50 nm . Il en résulte que la majorité des études en spectroscopie de molécules uniques, en particulier sur les systèmes biologiques sont actuellement réalisées par microscopie confocale.

La microscopie optique de champ proche dispose cependant d'atouts qui n'ont pas encore été pleinement exploités. Le premier apport de l'optique en champ proche est un gain en résolution spatiale. En microscopie confocale, la tache est limitée par diffraction. La résolution latérale pour un instrument optimisé dans le visible est de l'ordre de 300 nm et la résolution axiale de l'ordre du micron. Pour un microscope de champ proche à ouverture (voir la partie II), la résolution latérale est de l'ordre de 50 nm et du même ordre en profondeur. En microscopie confocale, la stabilité de la tache d'éclairement permet une déconvolution. La position d'un objet quasi-ponctuel comme une molécule unique peut être déterminée à mieux que 40 nm . En microscopie de champ proche, la déconvolution est un peu plus délicate car il ne faut pas modifier la nanosource durant le déplacement. La possibilité de déconvoluer a cependant aussi été démontrée et l'incertitude sur la position d'un objet quasi-ponctuel estimée à un nanomètre. La meilleure résolution spatiale améliore non seulement l'imagerie mais permet aussi d'étudier des systèmes plus denses. Le paramètre important dans ce cas est hélas la résolution au sens classique, c'est à dire la possibilité de séparer deux points et non pas l'incertitude de pointé. Il faudrait que cette résolution descende en dessous de 10 nm pour franchir un réel cap car c'est à peu près la portée des interactions moléculaires fortes en phase condensée.

Un microscope de champ proche fournit, simultanément à l'image optique une image dite topographique, qui est donnée par le système d'asservissement qui est généralement du type STM, AFM ou «shear-force». Cette image peut être à très haute résolution spatiale, voire de résolution atomique avec un STM. Il est alors possible de corréler cette image topographique avec les mesures spectroscopiques. C'est un avantage très net par exemple pour l'étude de systèmes de nano-particules dont la taille n'est pas parfaitement contrôlée lors de la croissance.

Un aspect important du champ proche optique qui croît à mesure que l'on cherche à améliorer la résolution spatiale, est que c'est une méthode invasive. Plusieurs expériences ont montré que lorsqu'une

molécule passait sous le revêtement métallique d'une nanosonde à ouverture, son émission était « étouffée » [403]. Plus récemment, nous avons montré qu'en choisissant la nature (métallique ou semiconductrice), la géométrie et la distance d'approche de la pointe, non seulement on pouvait quencher la fluorescence, mais qu'il existait d'autres régimes où au contraire l'émission était exaltée [404]. Le couplage entre la pointe et le système moléculaire ne peut donc être ignoré. Cet aspect, qui peut être un défaut lorsque l'on cherche les propriétés intrinsèques de la molécule, donne à cet instrument des possibilités de nano-manipulation. Le contrôle de l'émission spontanée en est un exemple et beaucoup d'autres possibilités sont ouvertes. La figure 12.7 montre un exemple où une tension est appliquée sur le revêtement d'une sonde à ouverture. Il en résulte au voisinage de la pointe, un champ local intense qui permet de déplacer la fréquence des transitions par *effet Stark* [405]. L'expérience en STM et la possibilité de photochimie locale offrent de nombreuses autres possibilités qui n'ont pas été explorées.

12.5 Conclusion

La spectroscopie de molécules uniques, en détectant une à une les molécules sondes d'un milieu, permet de s'affranchir des inhomogénéités de l'échantillon et du problème de la synchronisation temporelle des différentes sondes dans les études de dynamique. Cette méthode extrêmement puissante a connu ses dernières années un développement important grâce à l'utilisation de la microscopie optique de champ proche et surtout de la microscopie confocale qui ont permis d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour appliquer cette méthode à de nombreux échantillons. La microscopie de champ proche optique est actuellement moins utilisée que la microscopie confocale car elle est beaucoup plus lourde à mettre en œuvre. La microscopie optique de champ proche a cependant plusieurs atouts à jouer. Sa résolution spatiale est meilleure, mais hélas actuellement insuffisante pour étudier les systèmes denses présentant des interactions moléculaires fortes. La microscopie de champ proche optique sans ouverture, et en particulier la microscopie de champ proche par exaltation, semble une voie pour franchir ce gap important [404, 406]. Finalement, si le microscope confocal reste l'instrument idéal pour des études non-invasives, le plus grand atout de la microscopie optique de champ proche est qu'elle permet la nano-manipulation. C'est dans ce domaine que l'on attend les plus grands développements.

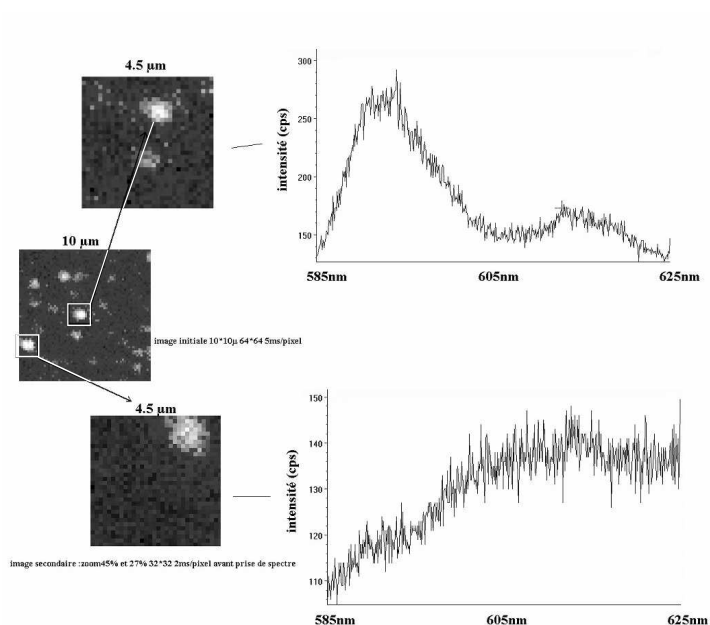


FIG. 12.5: Au centre, l'image initiale 64×64 pixels, $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ d'un échantillon de pérylène-orange en matrice sol-gel préparé par le groupe de J.P. Boileau et C. Chapput à l'Ecole Polytechnique. Le temps de pose par point est de 5 ms. De part et d'autre, images agrandies des deux zones encadrées de l'image centrale, de 32×32 pixels et de $4.5 \times 4.5 \mu\text{m}$ avec un temps de pose de 2 ms par point. Puis en se plaçant sur les zones brillantes correspondantes, les spectres ont été acquis. L'imagerie ne permet pas de discriminer la nature différente de ces deux zones brillantes. Par contre, par analyse spectrale, il est clair que la zone de l'image du haut correspond à l'émission d'une molécule de pérylène orange alors que la zone de l'image du bas à celle de molécules agrégées. L'étude du photoblanchiment confirme cet interprétation et montre qu'en bas c'est une molécule unique. (J. Azoulay, A. Débarre, A. Richard et P. Tchério et J.-P. Boilot et F. Chaput).

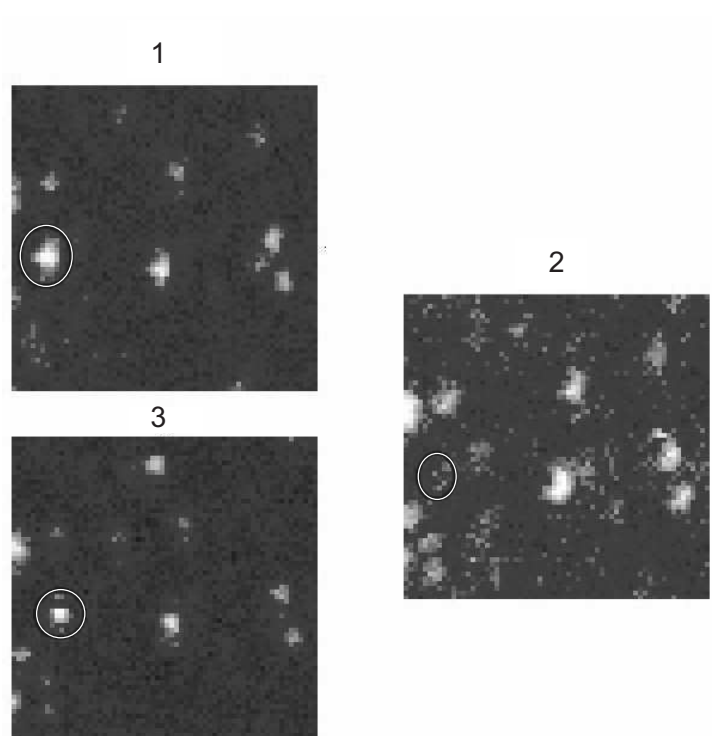


FIG. 12.6: La figure montre qu'il est possible de sélectivement exciter certaines molécules par le choix de la polarisation excitatrice. L'originalité de la mesure présentée est que, grâce au contrôle tridimensionnel de la polarisation, dans les images 1 et 3 sont excitées préférentiellement des molécules dont le dipôle a une forte composante perpendiculaire au plan de l'échantillon. Une molécule possédant un fort moment de transition dans cette direction a été entourée d'un cercle. L'image 2 montre que lorsque la polarisation est ramenée dans le plan, cette molécule est peu excitée alors que d'autres molécules ayant une composante de leur dipôle plus forte dans le plan de l'échantillon sont mieux visibles. L'ordre de prise des image est 1, 2, 3 montrant que la molécule ne disparaît pas en 2 parce qu'elle est photo-détruite (J. Azoulay, A. Débarre, A. Richard et P. Tchério, J.-P. Boilot et F. Chaput).

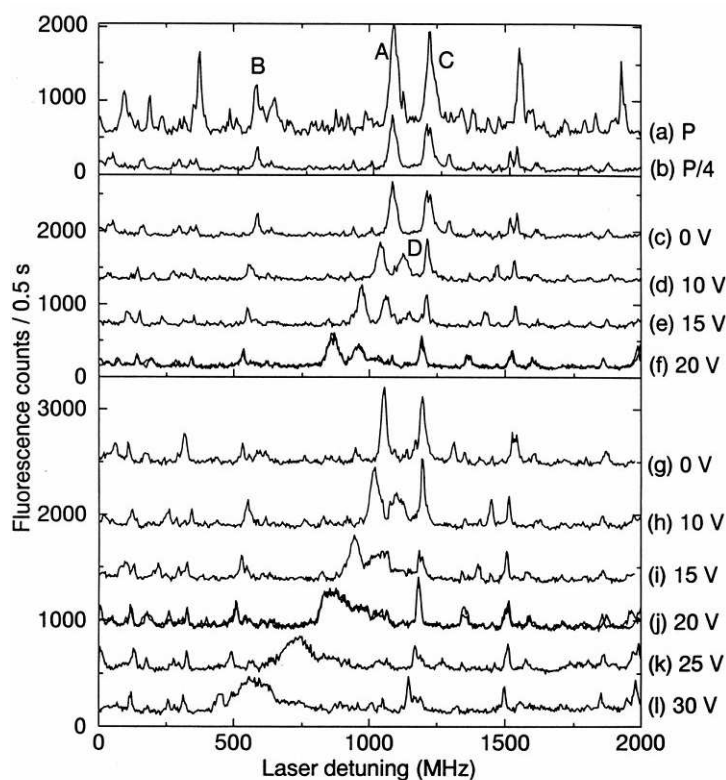


FIG. 12.7: Spectres d'excitation montrant trois méthodes pour identifier des molécules près d'une nanosource à ouverture. Chaque raie correspond à une molécule unique de pentacène dans la matrice de p-terphényl. Le premier encadré, montre que les molécules proches voient une intensité plus forte et que leur taux d'émission sature, la largeur des raies augmente avec la puissance. Le deuxième encadré montre l'effet de l'application d'un champ électrique entre le revêtement métallique de la pointe et l'échantillon. Les raies des molécules proches de la pointe sont plus largement déplacées spectralement lorsqu'on applique le champ. Le dernier encadré présente une expérience similaire, mais la pointe est simultanément déplacée latéralement. Les raies des molécules proches sont élargies.

Chapitre 13

Spectrométries de vibrations moléculaires

Sommaire

13.1 Les vibrations moléculaires	253
13.1.1 Modes de vibration moléculaire	253
13.1.2 Paramètres physiques	254
13.1.3 Description quantique du vibreur diatomique	255
13.1.4 Molécules à plus de deux atomes	257
13.2 Interactions rayonnement-vibration moléculaire	258
13.2.1 Phénomènes d'absorption/émission et de diffusion	258
13.2.2 Apport de la mécanique quantique	262
13.2.3 Traitement quantique des vibrations moléculaires	263
13.3 Spectroscopie vibrationnelle	264
13.3.1 Description à l'aide du dipôle oscillant	264
13.3.2 Ondes évanescentes obtenues en réflexion totale	266
13.3.3 Spectroscopie non-linéaire	268

13.1 Les vibrations moléculaires

Ce chapitre a pour but de montrer quelles sont les informations physico-chimiques que l'on peut atteindre à l'aide de spectroscopies optiques et ce que l'on peut attendre avec des approches expérimentales sub-longueur d'onde. Ainsi pour simplifier, nous ne considérerons que des molécules de petite taille qui pourront se retrouver à une interface.

13.1.1 Modes de vibration moléculaire

Une molécule constituée de N atomes garde la trace des $3N$ degrés de liberté des atomes séparés sous la forme de 3 degrés de translation, de 2 ou 3 degrés de rotation (suivant que la molécule est respectivement linéaire ou pas) et de $3N - 5$ ou $3N - 6$ degrés de mouvements internes à l'édifice moléculaire. Ces mouvements internes complexes et apparemment apériodiques sont en fait le résultat de la superposition d'un certain nombre de mouvements vibrationnels simples, caractérisés par des fréquences propres *liées aux modes de vibration*.

Une molécule possède trois types d'énergie interne : par ordre décroissant en valeur énergétique, les énergies électroniques, les énergies de vibration et les énergies rotationnelles. Ces énergies peuvent être sondées à l'aide de transitions induites par des photons qui respectivement appartiennent aux plages spectrales de l'ultraviolet / visible, du proche infrarouge au moyen infrarouge et du lointain infrarouge (ceci quand il s'agit d'un phénomène d'absorption ou d'émission simple).

13.1.2 Paramètres physiques dans une vibration moléculaire, description classique

Pour décrire tous les paramètres importants qui sont mis en jeu dans les mouvements de vibration d'un édifice moléculaire, commençons tout d'abord par des molécules diatomiques ne possédant qu'un seul mode de vibration. Une description classique de cet oscillateur nous conduit à décrire l'énergie potentielle autour d'une position d'équilibre sous la forme d'un développement :

$$V = V_{eq} + \left(\frac{dV}{dl} \right)_{l=0} l + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dl^2} \right)_{l=0} l^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3V}{dl^3} \right) l^3 + \dots, \quad (13.1)$$

où l correspond à l'allongement de la liaison entre les deux atomes. Si l'on choisit judicieusement le référentiel d'énergie, V_{eq} va être égal à zéro. Le deuxième terme s'annule également puisqu'il s'agit de décrire la position d'équilibre (minimum énergétique par définition). Par conséquent, le premier terme non nul des développements sera :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dl^2} \right)_{l=0}, \quad (13.2)$$

que l'on posera égale à $\frac{1}{2}k.l^2$ par analogie avec les ressorts de la mécanique classique. k exprime donc une constante de raideur de force de la liaison chimique. Si on se contente de ce premier terme du développement, l'énergie potentielle prend une forme analytique parabolique centrée autour de $l = 0$. On dit alors que l'on travaille dans l'approximation harmonique.

Cet oscillateur dans l'approximation harmonique possède une fréquence propre d'oscillation donnée par

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (13.3)$$

où μ représente la masse réduite de la molécule diatomique. Ce vibreur mis en oscillation forcée sous l'effet d'une contrainte extérieure de la forme $F_0 \cos(\omega t)$, rentrera en résonance quand ω sera égale à $2\pi\nu_0$. Pour cette pulsation ω_0 , il y a transfert d'énergie entre la contrainte extérieure et l'oscillateur harmonique idéal.

Ce modèle d'oscillateur harmonique peut être amélioré afin de décrire, de façon plus réaliste, les phénomènes réels, en insérant en plus une force de rappel, force « de frottement » dans l'équation mécanique de la dynamique :

$$\mu \left(\frac{d^2l}{dt^2} \right) = -kl - f \left(\frac{dl}{dt} \right), \quad (13.4)$$

qui accepte pour solution :

$$l(t) = l_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos\left(\sqrt{\omega_0^2 - \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} t\right) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{f}{2\mu}. \quad (13.5)$$

Le temps τ est un temps de relaxation. Ce modèle d'oscillateur avec frottement, en oscillation forcée suit alors la description :

$$\mu \left(\frac{d^2l}{dt^2} \right) = -kl - f \left(\frac{dl}{dt} \right) + F_0 \cos(\omega t), \quad (13.6)$$

qui en posant $l = l' \cos(\omega t) + l'' \sin(\omega t)$, a pour solution :

$$l' = F_0 \left(\frac{\mu(\omega_0^2 - \omega^2)}{\mu^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2\omega^2} \right), \quad (13.7)$$

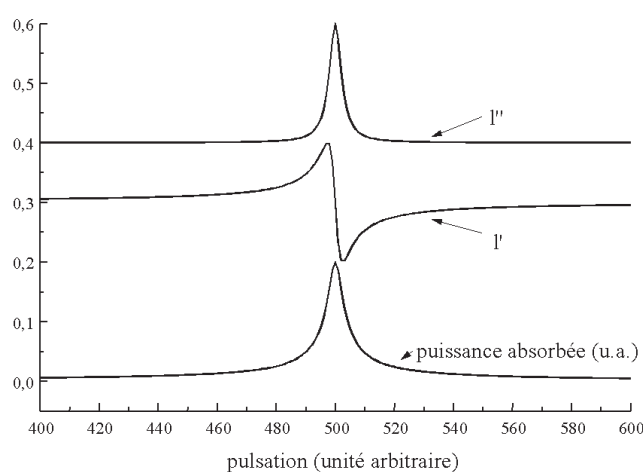


FIG. 13.1: Variation de l' et de l'' en fonction de la pulsation. Puissance absorbée par l'oscillateur forcé en fonction de la pulsation.

et

$$l'' = F_0 \left(\frac{f\omega}{\mu^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2\omega^2} \right). \quad (13.8)$$

Ces deux spectres sont respectivement les spectres de dispersion et d'absorption, puisque l' correspond au terme en phase avec la force extérieure et l'' au terme en déphasage de π (fig. 13.1). Ces équations se simplifient pour $|\omega_0 - \omega| \ll \omega_0 + \omega$ en une lorentzienne pour l'' ; dans ce cas l' est relié à l'' par la transformée de Hilbert ou relation de Kramers Kronig (une analogie est obtenue avec les lois de dispersion de l'optique de l'indice de réfraction partie réelle et les lois d'absorption de la partie complexe de l'indice de réfraction).

Il est important de retenir qu'à partir de cette description classique d'un oscillateur, on obtient un phénomène de *résonance* quand $\omega/2\pi$ est égal à la fréquence propre, dont la valeur nous renseigne sur la *constante de raideur de la liaison chimique* (la force de la liaison) et sur les masses des atomes mis en mouvement par la vibration. Ainsi, le chimiste est renseigné sur la *nature chimique* de la molécule s'il est capable de mesurer cette *fréquence de résonance*. Le physico-chimiste sera renseigné sur l'*environnement moléculaire* de la molécule en mesurant les *variations de cette fréquence* de résonance et de la *largeur à mi-hauteur* (fonction de τ) en fonction des paramètres physiques température, pression ou chimiques pH , concentration, potentiel de surface, force ionique...

13.1.3 Description quantique du vibrateur diatomique

Évidemment la description macroscopique que l'on vient d'obtenir d'un oscillateur diatomique ne peut être satisfaisante à l'échelle moléculaire et une approche quantique s'impose. Pour l'oscillateur harmonique, la mécanique quantique permet d'écrire que les niveaux d'énergie sont quantifiés par un nombre entier n , allant de 0 à l'infini, de la façon suivante :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 \quad \text{où} \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (13.9)$$

Les fonctions d'onde associées à ces niveaux n dérivent des polynômes de Hermite :

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \pi^{1/2}}} \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) H_n(y) \quad \text{avec} \quad y = \sqrt{\frac{4\pi^2 \nu_0 \mu}{h}} l. \quad (13.10)$$

Les polynômes H_n de Hermite sont donnés en tableau 1 ; ils sont de la parité de n (fig. 13.2). Dans

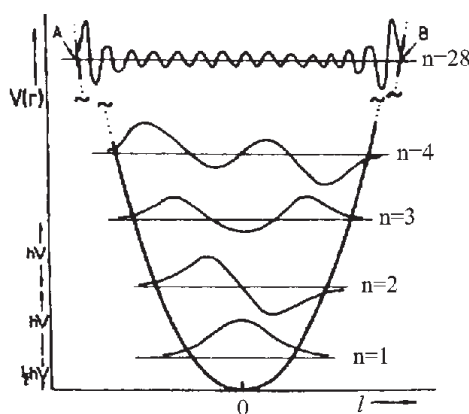


FIG. 13.2: Tracé de l'énergie de potentielle dans le cas du modèle de l'oscillateur harmonique. Les niveaux n sont indiqués, les fonctions d'onde possèdent la parité de n par rapport à la position d'équilibre $l = 0$.

cette description harmonique les niveaux quantiques sont équidistants énergétiquement. L'énergie nécessaire pour engendrer une transition de niveau à niveau est donc de $h\nu_0$. Cependant, comme le montre la figure 13.2, cette forme de courbe potentielle parabolique n'est pas satisfaisante pour des valeurs de l élevées. En effet, par exemple, quand les atomes s'écartent l'un de l'autre il est évident que l'on devrait tendre vers une valeur limite d'énergie potentielle. De même, quand les atomes se rapprochent l'un de l'autre, l'énergie de répulsion devrait croître plus fortement. Une meilleure description du comportement mécanique peut être atteinte soit par un développement de l'énergie potentielle à un ordre plus élevé :

$$V = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 V}{dl^2} \right)_{l=0} l^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 V}{dl^3} \right) l^3, \quad (13.11)$$

soit en admettant une description de l'énergie potentielle par une courbe de Morse :

$$V = D_e [1 - \exp(-al)]^2. \quad (13.12)$$

Dans les deux cas on parle d'anharmonicité mécanique. Les fonctions d'onde et leurs carrés (Ψ_n, Ψ_n^2) qui représentent les probabilités de trouver une valeur de l , changent légèrement par rapport au cas harmonique (fig. 13.3). Le plus important est que les niveaux d'énergie ne sont plus équidistants et se rapprochent les uns des autres au fur et à mesure que n augmente pour donner un quasi-continuum pour n tendant vers l'infini.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 hc\chi, \quad (13.13)$$

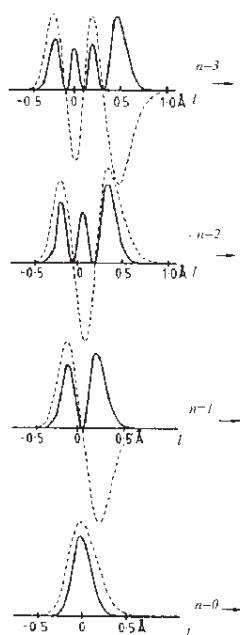


FIG. 13.3: ψ_n (courbes en pointillé) et $(\psi_n \cdot \psi_n^*)$ courbes continues pour $n = 0$ à 3 pour un oscillateur anharmonique.

où c est la vitesse de la lumière et χ une constante d'anharmonicité. Les niveaux d'énergie ne sont pas infiniment fins, « leur largeur » est donnée par le principe d'Heisenberg : $\Delta E_n \cdot \Delta t \geq \hbar$. Ceci a pour conséquence qu'un niveau n ne sera statistiquement occupé que pendant un temps τ tel que : $\tau \geq \hbar / \Delta E_n$.

Rappelons enfin qu'une molécule dans un niveau vibrationnel n est caractérisée par sa fonction d'onde propre ψ_n à un terme de phase près $\exp(i\delta)$ par rapport au reste des autres molécules. Évidemment ceci ne change en rien toutes nos remarques précédentes puisque ce qui comptait dans notre description était le terme $\psi_n \cdot \psi_n^*$ qui est indépendant du terme de phase. Ce terme de phase sera cependant important dans la description des phénomènes non linéaire et inélastique d'échange d'énergie photon/molécule.

13.1.4 Molécules à plus de deux atomes

Pour une description complète de ce que nous allons évoquer dans ce paragraphe, il est recommandé aux lecteurs de se reporter à des ouvrages traitant de l'application de la théorie des groupes aux vibrations moléculaires. Ici nous allons évoquer cet aspect sur l'exemple d'une molécule tétraédrique (groupe T_d), (fig. 13.5). Avec 5 atomes cette molécule possède 9 modes de vibration. Dans ces neuf modes, quatre mouvements seront décrits sur la base des elongations de liaison, les cinq autres pourront être décrits à partir des déformations angulaires. Le mode d'elongation évident correspond à l'allongement des quatre liaisons en phase : mode de respiration (fig. 13.5 a). Ce mode conserve toute la symétrie de la molécule, il s'agit d'un mode totalement symétrique noté A_1 dans la théorie des groupes (notation de Schoënfliès). Les trois autres modes d'elongation se conçoivent à partir de ce premier en imaginant que le déplacement d'un des quatre atomes externes soit déphasé de π par rapport aux autres (fig. 13.5 b). Évidemment on pourrait imaginer ce même type de mouvement en choisissant l'un des trois autres atomes à déplacer en

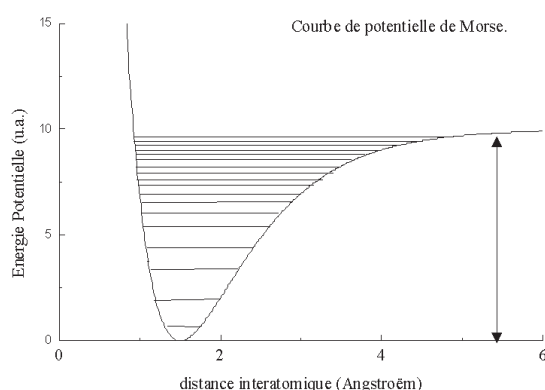


FIG. 13.4: Courbe de potentiel de Morse, avec les niveaux quantiques de vibration anharmoniques surajoutés à cette description classique.

déphasage, cependant le quatrième de ces mouvements d'oscillation ne serait en fait que la somme des trois précédents. Par conséquent, ces mouvements antisymétriques d'élongation peuvent être décrits sur la base de trois mouvements orthogonaux entre eux qui correspondent à un même niveau d'énergie (niveau d'énergie dégénéré d'ordre trois), (fig. 13.5 c). Il est intéressant de remarquer que si la nature chimique de l'atome central est différente des autres atomes, ces trois modes dégénérés (notés T_2) engendrent une variation (et ici une création) du moment dipolaire de la molécule. Pour le premier mode A_1 , il n'y a aucune création et variation du moment dipolaire de la molécule.

On peut tenir le même type de raisonnement pour les déformations d'angle et on obtient : (i) deux modes dégénérés sans création de dipôle (modes E , fig. 13.5 d) et (ii) trois modes dégénérés avec création d'un dipôle (modes T_2 , fig. 13.5 e).

13.2 Interactions rayonnement-vibration moléculaire

Les modes de vibration moléculaire que nous venons de décrire peuvent être excités par interaction avec une onde électromagnétique essentiellement de deux manières différentes que nous allons décrire tout d'abord de façon semi-classique.

13.2.1 Phénomènes d'absorption/émission et de diffusion

13.2.1.1 Absorption/émission

Ces deux phénomènes sont directement reliés à la résonance mécanique décrite précédemment. En effet, la force $F_0 \cdot \cos(\omega t)$ exercée sur le vibreur du paragraphe I.b. peut l'être à l'aide du champ électromagnétique associé à une propagation d'onde lumineuse dont le champ électrique s'exprime comme $E_0 \cos(\omega t + \phi)$. Pour qu'il y ait donc une interaction entre ce champ et la molécule vibrante, il faut qu'il existe des charges localisées sur la molécule ou qu'il en soit créées par le mouvement de vibration. Autrement dit, il est nécessaire que la vibration engendre une variation du moment dipolaire de la molécule pour

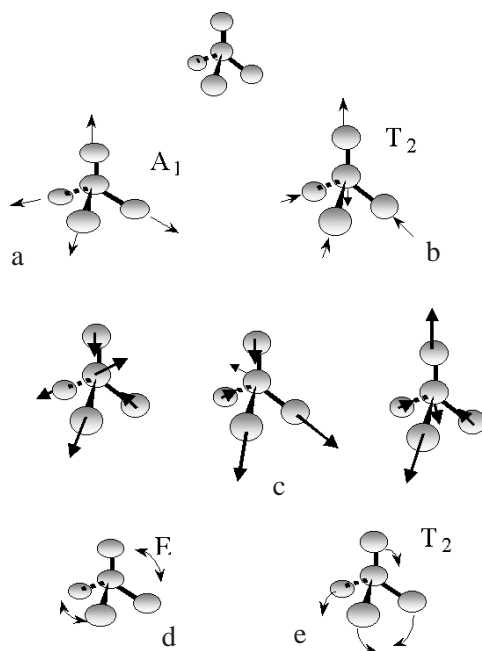


FIG. 13.5: Schéma inspiré de l'ouvrage de D.A. Long « Raman Spectroscopy », Mc.Graw Hill, 1977

que l'onde électromagnétique puisse entrer en résonance quand sa pulsation ω correspondra à $2\pi\nu_0$. Ainsi sur l'exemple de l'édifice tétraédrique seuls les modes T_2 pourraient être excités par résonance avec une onde électromagnétique.

Après avoir établi cette règle de sélection d'absorption ou d'émission, il est également important de redonner les gammes spectrales pour lesquelles on observe ces phénomènes résonants. Pour cela aidons-nous de la formule établie pour le vibreur diatomique :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (13.14)$$

La constante de raideur pour des liaisons chimiques covalentes est comprise entre 300 et 700 N/m suivant la nature chimique des atomes composant la molécule. Ainsi pour une molécule comme H_2 , avec une constante d'environ 500 N/m , on obtient ν_0 égale à $1.23 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$. Cette fréquence correspond au domaine infrarouge moyen (4116 cm^{-1} exprimé en nombre d'onde ou encore $2,44 \mu m$ en longueur d'onde). Cette fréquence est la limite haute des résonances vibrationnelles moléculaires. La limite basse est dans le domaine du lointain infrarouge ($35 \mu m$).

Le dipôle de la molécule s'écrit alors avec les différentes remarques précédentes comme la somme d'un

dipôle permanent et de dipôles oscillants aux fréquences propres des modes propres ; ce qui donne dans l'approximation harmonique :

$$\mathbf{P}_{mol} = \mathbf{P}_{eq} + \sum_k \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (13.15)$$

si on se contente des premiers termes du développement, avec $Q_k = Q_{k0} \cos(2\pi\nu_{k0}t + \delta_k)$ le mode de vibration k de la molécule. Ces différents dipôles pourront entrer en résonance avec l'onde électromagnétique, si ce produit scalaire, $\mathbf{P}_{mol} \cdot \mathbf{E}$, est non nul et si la fréquence de l'onde électromagnétique correspond à la fréquence propre ν_{k0} d'un des modes k .

13.2.1.2 La diffusion de photons par les molécules

Si l'on considère maintenant une onde électromagnétique de plus haute fréquence (dans le domaine visible ou ultraviolet) qui ne peut donc pas entrer en résonance de vibration avec la molécule, il peut cependant y avoir un transfert d'énergie entre l'onde lumineuse et les molécules en vibration par l'intermédiaire de la polarisabilité. En effet, sous l'effet d'un champ électrique, apparaît une composante dipolaire supplémentaire sur la molécule, le moment dipolaire induit :

$$\mathbf{P}_{induit} = \bar{\bar{\alpha}} \mathbf{E} \quad (13.16)$$

où $\bar{\bar{\alpha}}$ représente le tenseur de polarisabilité de la molécule. Dans le cas qui nous intéresse, le champ électrique qui s'exerce sur la molécule provient de l'onde électromagnétique, ainsi :

$$\mathbf{P}_{induit} = \bar{\bar{\alpha}} \mathbf{E}_0 \cos(\omega t + \phi). \quad (13.17)$$

Si $\bar{\bar{\alpha}}$ n'induit aucune modulation de fréquence, le dipôle induit possède la même pulsation que l'onde électromagnétique. Cependant le dipôle induit n'est pas obligatoirement parallèle au champ électrique, puisque le tenseur de polarisabilité est de rang deux et ses composantes dépendent de la symétrie moléculaire.

Ce dipôle induit va se comporter comme une petite antenne en émission, ce qui a pour conséquence de changer la direction de propagation d'une partie des photons sans changement de fréquence : *diffusion élastique*.

Considérons le dipôle induit comme constitué de deux charges $-q$ et $+q$ distantes de d variant suivant $\mathbf{d} = d_0 \cos \omega t \mathbf{u}_z = d_0 e^{-i\omega t} \mathbf{u}_z$ avec $\omega = 2\pi c/\lambda$.

Ce mouvement induit un moment dipolaire \mathbf{P}_{induit} variant tel que

$$\mathbf{P}_{induit} = p_0 e^{-i\omega t} \mathbf{u}_z \quad \text{avec} \quad p_0 = qd_0. \quad (13.18)$$

Le potentiel vecteur \mathbf{A} engendré en un point M distant de r à l'instant t est donné par :

$$\mathbf{A} = -\omega q d_0 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\sin \omega(t - r/c)}{r} \mathbf{u}_z, \quad (13.19)$$

ou encore en utilisant une notation complexe :

$$\mathbf{A} = -i\omega \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{p}}{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \text{avec} \quad k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (13.20)$$

Le potentiel scalaire V s'obtient au point M en utilisant la condition de jauge de Lorentz :

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p \cos \theta}{r^2} (1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (13.21)$$

Le champ électromagnétique peut dès lors se calculer grâce aux relations de Maxwell :

$$\mathbf{B} = -i\omega \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{p \sin \theta}{r^2} (1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{u}_\phi \quad (13.22)$$

$$\mathbf{E} = \frac{p e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2 \cos \theta (1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{u}_r + \sin \theta (1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - k^2 r^2) \mathbf{u}_\theta]. \quad (13.23)$$

13.2.1.3 Champ rayonné à grande distance par un dipôle moléculaire vibrant

Si on se place à une distance $R \gg \lambda$, l'expression du champ électromagnétique se réduit à :

$$\mathbf{E} = -\frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{p \sin \theta}{r} e^{ikr} \mathbf{u}_\theta \quad (13.24)$$

$$\mathbf{B} = -\frac{\omega k \mu_0}{4\pi} \frac{p \sin \theta}{r} e^{ikr} \mathbf{u}_\phi, \quad (13.25)$$

ou encore en notations réelles, avec $\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$:

$$\mathbf{E} = -\frac{\omega^2 \mu_0}{4\pi} \frac{p_0 \sin \theta}{r} \cos \omega(t - r/c) \mathbf{u}_\theta \quad (13.26)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{u}_r \times \mathbf{E}/c, \quad (13.27)$$

ce qui correspond à la structure d'une onde plane progressive. Le champ rayonné en M a localement une structure d'onde plane progressive.

Les expressions des champs électrique et magnétique permettent de déterminer le vecteur de Poynting. Dès lors, en un point M l'intensité énergétique du rayonnement, ou irradiance (puissance moyenne reçue par unité de surface) qui est la moyenne temporelle de la norme du vecteur de Poynting, est définie par :

$$I = \langle |\mathbf{S}| \rangle = \frac{p_0^2}{32\pi^2 \epsilon_0} \frac{\omega^4 \sin^2 \theta}{c^3 r^2}. \quad (13.28)$$

Ce dernier résultat connu également sous le nom de puissance diffusée Rayleigh, permet d'expliquer en champ lointain la dépendance du flux de photons diffusés en puissance 4 de la fréquence.

Si maintenant la molécule vient à vibrer, son tenseur de polarisabilité module en fréquence somme ou différence le rayonnement du dipôle induit. En effet, le tenseur de polarisabilité devient :

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (13.29)$$

où Q_k est un des modes normaux de la molécule pour lequel on peut admettre en mécanique classique l'écriture :

$$Q_k = Q_{k0} \cos(2\pi\nu_{k0}t + \delta_k), \quad (13.30)$$

avec Q_{k0} l'amplitude du mode normal, ν_{k0} la fréquence propre du mode k et δ_k un terme de déphasage de ce mode k . Ces variations de polarisabilité induites par les modes de vibration Q_k de la molécule donnent différents dipôles induits :

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{\text{induit}} = & \bar{\alpha}_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t + \phi) + \\ & \sum_k \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0} \cos(2\pi\nu_{k0}t + \delta_k) \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t + \phi) \end{aligned} \quad (13.31)$$

ou, après simplification :

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{\text{induit}} = & \mathbf{p}_0 \cos(\omega t + \phi) + \\ & \sum_k \mathbf{p}_k \cos[(\omega + 2\pi\nu_{k0})t + \phi + \delta_k] + \mathbf{p}'_k \cos[(\omega - 2\pi\nu_{k0})t + \phi - \delta_k]. \end{aligned} \quad (13.32)$$

Trois types de dipôles induits coexistent donc sur l'ensemble des molécules, des dipôles à la fréquence de l'excitation lumineuse, des dipôles de plus basses fréquences ($\frac{\omega}{2\pi} - \nu_{k0}$) et des dipôles de plus hautes fréquences ($\frac{\omega}{2\pi} + \nu_{k0}$). Ces dipôles suivent tous, de la même façon, les lois de rayonnement décrites précédemment. On parle alors de diffusion Raman : diffusion Raman Stokes pour la fréquence, ($\frac{\omega}{2\pi} - \nu_{k0}$), et

Raman Anti-Stokes pour la fréquence, $(\frac{\omega}{2\pi} + \nu_{k0})$. Par conséquent, on pourra observer les modes de vibration moléculaire k par transfert d'énergie inélastique d'une onde électromagnétique de haute fréquence vers ces modes, à condition que les termes \mathbf{p}_k et \mathbf{p}'_k soient non nuls. Ces phénomènes inélastiques se retrouvent déphasés par rapport à la pulsation de l'onde excitatrice. Le tableau suivant donne un résumé de ce que nous venons de survoler, en absorption et en diffusion, pour une molécule linéaire ABA sous une forme visuelle intuitive.

Molécule			
Modes de vibration			
Variation du moment dipolaire			
Dérivée du moment dipolaire	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Activité infrarouge	Non	Oui	Oui
Variation de la polarisabilité			
Dérivée du tenseur de polarisabilité	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Activité Raman	Oui	Non	Non

13.2.2 Apport de la mécanique quantique

La description des phénomènes d'interaction photon /matière ne seront abordés que de manière *semi-quantique*. Dans ce genre d'approche l'onde lumineuse est traitée de manière classique à l'aide des équations de Maxwell et les atomes ou les molécules de manière quantique. Le hamiltonien décrit l'onde lumineuse comme une perturbation sinusoïdale. Ainsi, si nous ne considérons que deux niveaux d'un édifice moléculaire, ce traitement semi-quantique permet de définir un moment de transition dont le carré nous donnera la probabilité d'observer une transition entre ces deux niveaux en présence de l'onde électromagnétique. Dans les notations de Dirac, ce moment de transition s'écrit $\mathbf{p}_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{P} | \psi_i \rangle$

où ψ_f et ψ_i sont les fonctions d'onde caractéristiques des niveaux initial (i) et final (f), avec \mathbf{P} le moment dipolaire approprié.

Ce moment \mathbf{P} pour une absorption directe (ou une émission) de photons correspond à l'opérateur moment dipolaire permanent, variable suivant les modes de vibration k . En ce qui concerne les phénomènes de diffusion, \mathbf{P} est l'opérateur moment dipolaire induit. \mathbf{P} , ψ_f et ψ_i sont des fonctions des coordonnées moléculaires ainsi que du temps.

Sans aller trop loin dans des considérations de spectroscopie, nous allons illustrer les conséquences de l'approche semi-quantique sur une molécule diatomique en vibration. L'absorption ou l'émission directe est reliée à \mathbf{P} , décrit par l'équation (13.15), par :

$$\mathbf{p}'_{n'n} = \langle \psi_{n'} | \mathbf{p}_{eq} + \left(\frac{d\mathbf{p}}{dt} \right)_0 | \psi_n \rangle, \quad (13.33)$$

dans le cas d'une molécule diatomique dont le seul mode est l'allongement de liaison l (dans l'approximation harmonique). Cette expression se simplifie comme :

$$\mathbf{p}_{n'n} = \mathbf{p}_{eq} \int \Psi_{n'} \Psi_n dl + \left(\frac{d\mathbf{p}}{dl} \right) \int \Psi_{n'} l \Psi_n dl. \quad (13.34)$$

Les fonctions Ψ_n et $\Psi_{n'}$ étant les fonctions propres du hamiltonien sans perturbation, elles sont orthogonales entre elles, ce qui a pour conséquence d'annuler le premier terme. Le deuxième terme donne la règle de sélection $n' = n \pm 1$, pour que le moment de transition soit non nul, c'est à dire qu'il y ait absorption ou émission de photon à la fréquence résonnante. Les autres transitions comme $n' = n \pm 2$ sont interdites. Ces transitions deviennent légèrement permises quand on intègre l'anharmonicité à la description de l'oscillateur, cependant elles restent peu intenses en comparaison des transitions fondamentales $n' = n \pm 1$. La description du phénomène de diffusion Rayleigh ou Raman par l'approche semi-quantique suit la même démarche que précédemment en considérant cette fois le dipôle induit :

$$\mathbf{p}_{fi} = \langle \Psi_f | \bar{\alpha} | \Psi_i \rangle \cdot \mathbf{E}_0, \quad (13.35)$$

qui doit être non nul pour obtenir le passage par diffusion de l'onde électromagnétique (dont l'amplitude du champ électrique est \mathbf{E}_0) d'un édifice moléculaire de l'état i vers l'état j . Ainsi, si un des six termes suivants est différent de zéro, les molécules diatomiques par diffusion de lumière pourront changer d'état vibrationnel :

$$[\alpha_{pp'}]_{n'n} = \langle \Psi_{n'} | \alpha_{pp'} | \Psi_n \rangle \quad (13.36)$$

où p et p' désigne l'un des indices x, y et z et $\alpha_{pp'}$ est l'une des composantes du tenseur total. Explicitons l'un de ces termes dans le modèle d'un oscillateur diatomique harmonique tout d'abord :

$$\begin{aligned} [\alpha_{pp'}]_{n'n} &= \langle \Psi_{n'} | \alpha_{pp'} + \left(\frac{d\alpha_{pp'}}{dl} \right)_0 l | \Psi_n \rangle \quad \text{qui se décompose en :} \\ [\alpha_{pp'}]_{n'n} &= \langle \Psi_{n'} | \alpha_{pp'} | \Psi_n \rangle + \langle \Psi_{n'} | \left(\frac{d\alpha_{pp'}}{dl} \right)_0 l | \Psi_n \rangle \end{aligned} \quad (13.37)$$

La première intégrale est non nulle si $n' = n$, c'est-à-dire que la molécule se retrouve après son interaction avec l'onde dans le même état qu'avant : *diffusion Rayleigh élastique*. La deuxième intégrale peut être non nulle pour

$$\left(\frac{d\alpha_{pp'}}{dl} \right)_0 \neq 0 \quad (13.38)$$

et $n' = n \pm 1$: diffusion Raman Stokes pour $n' = n + 1$ et Raman Anti-Stokes pour $n' = n - 1$. Comme précédemment pour l'absorption, l'anharmonicité permet de légères dérogations à cette règle de sélection en diffusion Raman.

13.2.3 Traitement quantique des vibrations moléculaires

Sans vouloir aller trop loin dans une description de l'interaction photon / molécule vibrante en mécanique quantique (par des descriptions du type de l'atome habillé par exemple qui est beaucoup plus près de la réalité individuelle et statistique des molécules), soulignons quelques points qui pourraient se révéler primordiaux quand les microscopies optiques de champ proche arriveront à décrire quelques molécules, voire une seule.

13.2.3.1 Dépendance en fonction du temps dans l'approche dipolaire électrique

Pour un système non perturbé dans l'état vibrationnel n , la fonction Ψ_n dépendante du temps s'écrit

$$\Psi_n(t) = \Psi_n \exp(-i2\pi\nu_{0n}t) \exp(i\delta_n) \quad (13.39)$$

avec ψ_n est la fonction d'onde indépendante du temps décrite précédemment à l'aide des polynômes de Hermite et $i\delta_n$ est un terme de facteur de phase.

En absorption, la conséquence de cette dépendance du temps des états et des facteurs de phase, se traduit par :

$$\mathbf{p}_{n'n} = \langle \Psi_{n'} | \mathbf{p}_{mol} | \Psi_n \rangle \cos(2\pi\nu_0 t + \delta_{n'} + \delta_n) \quad (13.40)$$

En diffusion, les composantes du dipôle induit sont

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{induit} = & \bar{\bar{\alpha}}_{n'n} \cdot \mathbf{E}_0 \exp\{-i[(\omega - 2\pi\nu_0)t + \delta_{n'} - \delta_n]\} + \\ & \bar{\bar{\alpha}}_{n'n}^* \cdot \mathbf{E}_0 \exp\{-i[(\omega - 2\pi\nu_0)t + \delta_{n'} - \delta_n]\} \end{aligned} \quad (13.41)$$

où :

$$[\alpha_{pp'}]_{n'n} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\langle \Psi_{n'} | p_p | \Psi_r \rangle \langle \Psi_r | p_{p'} | \Psi_n \rangle}{\omega_{rn'} + \omega - i\Gamma_{rn'}} + \frac{\langle \Psi_{n'} | p_{p'} | \Psi_r \rangle \langle \Psi_r | p_p | \Psi_n \rangle}{\omega_{rn'} - \omega - i\Gamma_{rn'}} \right\} \quad (13.42)$$

et r est n'importe quel état du système, Γ représentant l'amortissement et/ou la largeur homogène des états. Avec cette écriture plus complète il est intéressant de constater que la diffusion Rayleigh est dite cohérente puisque $\delta_{n'} - \delta_n$ est nulle, en revanche la diffusion simple Raman est incohérente. Enfin, le phénomène Raman peut être résonnant quand ω , la pulsation de l'onde électromagnétique correspond à $\omega_{rn'}$ avec un accroissement de l'intensité diffusée inélastique.

13.2.3.2 Spectroscopie optique non linéaire

Nous avons pour l'instant supposé que les champs électromagnétiques n'étaient pas suffisamment intenses pour engendrer des phénomènes de deuxième ordre. Nous allons maintenant évoquer la possibilité d'obtenir des effets d'ordre supérieur :

$$\mathbf{p}_{mol} = \mathbf{p}_0 + \bar{\bar{\alpha}} \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{2} \bar{\bar{\beta}} : \mathbf{E}\mathbf{E} \quad (13.43)$$

où le tenseur de rang trois $\bar{\bar{\beta}}$ représente les paramètres moléculaires gouvernant les effets non linéaires.

Ces effets de deuxième ordre peuvent mélanger différents champs électromagnétiques et pour l'exemple nous allons évoquer la spectroscopie fréquence somme mélangeant une onde infrarouge avec une onde visible. Un traitement quantique toujours dans l'hypothèse dipolaire comme précédemment permet de montrer par exemple :

$$\beta_{vib,i,j,k} = \frac{2}{\hbar} \frac{\partial \alpha_{i,j}(\omega_{vib})}{\partial Q_{vib}} \frac{\partial p_{vib,k}}{\partial Q_{vib}} \frac{1}{(\omega_{vib} - \omega_{IR} - i\Gamma_{vib})} \quad (13.44)$$

où l'indice vib est utilisé pour repérer ce qui est dépendant des vibrations moléculaires. Ce terme est un terme de résonance puisque que le dénominateur contient une différence qui devient très petite quand la pulsation infrarouge devient proche de la pulsation de vibration caractéristique de la molécule. Ce coefficient de transition est en quelque sorte le produit du module du moment de transition infrarouge décrit précédemment et de la variation de polarisabilité impliquée en Raman. Dans ce phénomène résonnant, les signaux produits sont cohérents et ne peuvent être obtenus que par des accords de phase entre les deux faisceaux d'excitation. Nous verrons dans la suite qu'il est possible d'appliquer cette technique de fréquence somme en champ proche optique.

D'autres effets non linéaires sont souvent utilisés en spectroscopie vibrationnelle, effet d'ordre 3 via un tenseur de rang 4, pour obtenir un effet Raman stimulé cohérent.

13.3 Spectroscopie vibrationnelle en champ proche optique

13.3.1 Description à l'aide du dipôle oscillant

Nous avons décrit précédemment le dipôle induit Rayleigh ou Raman à l'aide des équations de Maxwell. Cette description à l'avantage d'évaluer le champ proche tout de suite, en effet reprenons les équations

du dipôle oscillant :

$$\mathbf{B} = -i\omega \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{p \sin \theta}{r^2} (1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{u}_\phi \quad (13.45)$$

$$\mathbf{E} = \frac{pe^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2\cos\theta(1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{u}_r + \sin\theta(1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - k^2 r^2)\mathbf{u}_\theta] \quad (13.46)$$

Dans cette description, les termes en $1/r^3$ et en $1/r^2$ non rayonnants du champ électrique constituent l'effet de champ proche. Dans ce champ proche, coexistent un champ de pulsation proportionnelle à la fréquence élastique et des champs à des pulsations inélastiques. Ainsi, si on excite en champ lointain par un faisceau laser de pulsation ω_{laser} un ensemble de molécules à proximité d'une sonde diélectrique, la sonde se retrouve polarisée par les différents dipôles moléculaires à des fréquences caractéristiques du déplacement Raman de certains modes des molécules. Le moment dipolaire induit dans l'extrémité de la sonde va alors rayonner à l'intérieur du guide qui la supporte. Ce guide est couplé par son autre extrémité à un système optique de détection.

Il est important de rappeler à cet instant les ordres de grandeur des effets Raman sans résonance en champ lointain par rapport à l'effet Rayleigh et la transmission d'un faisceau traversant un liquide sans effet d'absorption. Pour 10^{12} photons traversant un centimètre de tétrachlorure de carbone, on aura à température ambiante 10^6 à 10^7 photons de type Rayleigh et 1 à 10 photons de type Raman diffusés sur tout l'angle solide. Cet ordre de grandeur n'assure donc pas qu'une nanosonde puisse détecter le champ proche Raman excité par un faisceau laser propagatif. Cependant, en champ proche le champ électrique croît inversement proportionnellement au cube de la distance séparant les molécules et la sonde ; de plus, en approchant la sonde, l'angle solide croît également. A partir de sections efficaces répertoriées en champ lointain, il est possible d'évaluer les ordres de grandeurs de ces champs ou plutôt des puissances transférées [244]. On s'aperçoit alors qu'il n'est pas impossible de collecter ce champ proche Raman, cependant il faut pouvoir l'observer sans que la sonde ne soit irradiée directement pour éviter des effets Raman parasites (engendrés par les composants chimiques de la pointe) rapidement intenses. En effet si trop de photons irradient directement la sonde ou sont propagés dans le guide d'onde, ils vont créer des signaux Raman du matériau constituant le guide et la sonde. Ainsi, il est nécessaire dans cette configuration, uniquement en collection, d'utiliser une sonde qui limite la collection de photons parasites : en quelque sorte, il s'agit de travailler avec une « nanosonde en fond noir ». Un exemple de ce problème est illustré en figure 13.6, tirée du travail de thèse de J. Grausem, publié en 1997 [407, 408]. Cette configuration en mode uniquement nano-détection a été appliquée sur des échantillons modèles constitués de plots carrés de silice sur un support de silicium [408], sur des monocristaux de silicium pour lesquels nous avons pu montrer que les signaux du champ proche différaient de ceux de champ lointain en nombre d'onde et en profil de bande. Ces changements signifient des changements d'environnements des atomes de silicium sondés en surface par rapport à ceux de volume sondés en champ lointain : brisure de symétrie, contrainte mécanique différente et oxydation chimique conduisant à des sous oxydes. De la même façon, sur des échantillons de sulfate de plomb *a priori* sans impuretés décelables sur les spectres de champ lointain, le spectre obtenu en champ proche sur des reliefs topologiques montre sans ambiguïté des spectres de sulfate de cuivre fortement hydraté qui contrastent nettement avec ceux obtenus dans des « vallées » de l'interface où l'on retrouve un spectre de champ proche très analogue à celui de champ lointain [244].

L'autre configuration envisageable serait d'utiliser les pointes comme des nano-sources de lumière et de récupérer les signaux en champ lointain. Cependant il est encore nécessaire souvent d'utiliser une sonde métallisée pour éviter d'engendrer trop de signaux classiques de champ lointain qui pourraient noyer ces signaux de champ proche. Pour espérer avoir assez de signal inélastique, il faut cependant injecter dans la fibre des puissances laser continues supérieures à une dizaine de *mW*, ce qui provoque souvent des échauffements locaux de l'extrémité de la pointe détruisant le revêtement métallique [407, 409]. Pour des expériences où les effets Raman sont résonnants et donc peu exigeants en puissance d'excitation, ce type de configuration peut être envisagée sans crainte [410–415]. Cette configuration a été également utilisée pour sonder des surfaces de semi-conducteur à base de silicium sans effet de résonance par l'équipe de Leeds en Angleterre [416] avec des puissances injectées dans la fibre plus faibles que *10 mW*. Notons que dans ce cas l'effet Raman classique de champ lointain, sans effet proprement dit de résonance, du silicium est cependant très intense avec une profondeur d'échantillonnage très faible (de l'ordre de *50 nm* [417]).

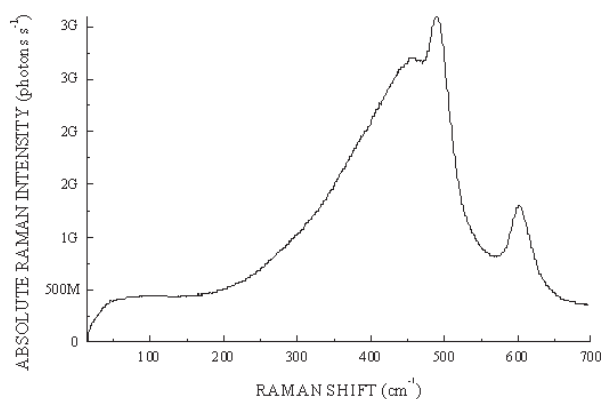


FIG. 13.6: Spectre Raman caractéristique du matériau silicique obtenu avec une nanosonde non métallisée directement éclairée par un faisceau laser externe. Ce spectre ne permet pas d'obtenir par son intensité un signal de type champ proche.

Ce qui est important de signaler aussi ici c'est qu'il est très difficile d'obtenir des images spectrales Raman sub-longueur d'onde pour l'instant, même avec des systèmes résonnants. Les meilleures images obtenues avec une résolution de l'ordre de 200 nm en latéral sur quelques micromètres carrés sont enregistrées en 9 ou 10 heures ! [411, 416].

Enfin, il est à noter qu'il est impossible d'obtenir des signaux Raman champ proche en se servant de la même pointe pour exciter et collecter (toujours à cause du signal Raman de la fibre rétro-diffusé qui couvre complètement tous les autres signaux de champ proche très faibles relativement à ce signal généré par des centimètres de silice), sauf à imaginer des systèmes optiques sub-longueur d'onde comprenant une séparatrice dans la tête (fig. 13.7). Pour l'instant ce type d'optique n'a pas encore été portée à la connaissance de l'auteur de ces lignes.

13.3.2 Ondes évanescentes obtenues en réflexion totale

La réflexion totale est utilisée depuis longtemps en spectroscopie d'absorption infrarouge pour analyser des faibles épaisseurs de matériaux à l'aide des ondes évanescentes. Les premières expériences ont été menées en 1933 par A. Taylor [418–420] et popularisées dans le monde des spectroscopistes par N. Harrick depuis les années 1960 [421].

Dans cette technique spectroscopique on utilise le fait qu'en réflexion totale, la quantité de lumière réfléchie à l'interface prisme – matériau dépend de l'absorption du matériau à l'intérieur duquel les ondes évanescentes ont pénétré. Ainsi qu'il est expliqué dans les chapitres concernant la réflexion totale, on peut établir que les composantes du champ s'écrivent pour la polarisation p :

$$\mathbf{E}_p = E_{p(\text{incident})} \frac{2 \cos \theta e^{-z/d}}{n^2 \cos \theta + i(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}} \{ -i(\sin^2 \theta - n^2) \mathbf{e}_x + (\sin \theta) \mathbf{e}_z \} \quad (13.47)$$

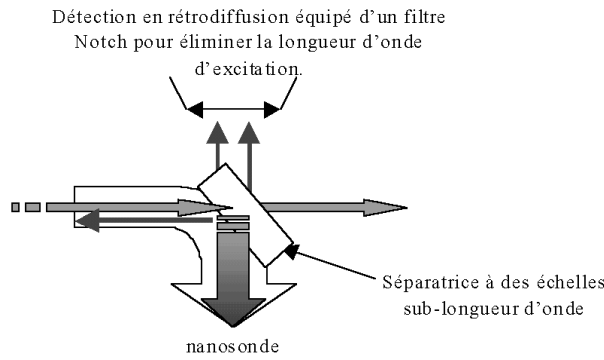


FIG. 13.7: Nanosonde pouvant travailler en excitation et en collection rétro. La séparatrice permet d'envoyer une petite partie de l'excitation dans la pointe et de récupérer un signal rétrocollecté comportant le signal champ proche provenant de la sonde et des signaux élastiques de diffusion de l'excitation (qui sera éliminée ensuite par un filtre optique Notch). Si le rétro-parcours jusqu'à la séparatrice est sub-longueur d'onde on peut espérer ne pas collecter un signal Raman de silice trop important.

et pour la polarisation s :

$$\mathbf{E}_p = E_{p(\text{incident})} \frac{2 \cos \theta e^{-z/d}}{\cos \theta + i(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}} \mathbf{e}_y, \quad (13.48)$$

où θ est l'angle d'incidence de l'onde dans le premier milieu, $n = n_2/n_1$ (avec $n_1 \ll n_2$) et d_p est appelée profondeur de pénétration. Cette dernière traduit la décroissance du champ évanescent sur l'axe z :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}}. \quad (13.49)$$

Toutes ces expressions sont dépendantes de l'indice n , évidemment, et par conséquent de l'absorption (due aux modes de vibration des molécules constituant le milieu 2) du milieu 2 :

$$n = \frac{n_2}{n_1} (1 + ik_2). \quad (13.50)$$

Ainsi on peut alors retrouver les amplitudes réfléchies dans les deux polarisations :

$$r_{\perp} = -\frac{\cos \theta - (n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\cos \theta + (n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (13.51)$$

$$r_{\parallel} = \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} - n^2 \cos \theta}{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} + n^2 \cos \theta}. \quad (13.52)$$

A partir de ces amplitudes réfléchies, on peut obtenir les valeurs de n , où sa partie complexe est fonction des modes de vibration ayant une activité infrarouge. Dans les mesures spectrales habituelles, on mesure

l'onde réfléchi en champ lointain (en réflexion simple ou multiple pour augmenter le rapport signal/bruit). Ainsi on obtient un spectre analogue à celui que l'on obtiendrait en transmission.

Cependant avec cette technique aucune information sur l'hétérogénéité chimique dans le plan latéral n'est atteinte. Il est donc tentant de monter des microscopes en champ proche avec une sonde sub-longueur d'onde du côté milieu 2 pour obtenir une information microscopique de nature chimique. Peu d'expériences ont été cependant conduites dans ce domaine, avec le but d'obtenir un spectre de vibration. Les raisons proviennent à la fois des difficultés d'avoir des nano-sondes optiques transparentes facilement utilisables dans ce domaine spectral ($2.5 \mu\text{m}$ à $15 \mu\text{m}$) et d'avoir une source de lumière suffisamment intense sur toute cette gamme spectrale. Les microscopes perturbatifs en champ proche pourraient constituer une solution technologique intéressante au premier point. Il faut également noter que des améliorations importantes ont été obtenues pour les guides d'ondes à base de chalcogénures ou de silices fluorées pour maintenant obtenir des pointes reproductibles et utilisables.

Une autre alternative pourrait être d'utiliser directement un photo-thermo-détecteur sub-longueur d'onde répondant suffisamment rapidement (quelques kHz) pour pouvoir être couplé à un multiplexeur optique de type interféromètre de Michelson codant la source polychromatique infrarouge. Un premier travail dans cette voie vient d'être récemment publié [422], appliqué à des analyses spectrales de polymères. Les auteurs envisagent dans ce travail de pouvoir mesurer des fluctuations thermiques de la surface de l'échantillon soumis à des contraintes mécaniques. Ce type d'approche permettrait de résoudre en fait les deux points problématiques évoqués ci-dessus : plus de fibre pour transporter le signal et par conséquence utilisation de source polychromatique classique.

L'intensité obtenue avec des sources laser infrarouge peut être largement suffisante pour obtenir des signaux de champ proche optique, cependant il s'agit d'obtenir ici un spectre vibrationnel : c'est à dire qu'il faut au moins une accordabilité du laser utilisé sur une gamme d'intérêt. Ce dernier point n'est pas simple à obtenir. C'est ainsi que seules des équipes disposant de gros systèmes du genre Laser à électrons libres ou nouvel génération de laser à amplification paramétrique (Oscillateur Paramétrique Optique) ont pu obtenir quelques résultats encourageants. Il faut notamment citer les travaux de A. Piednoir [423,424] en collaboration avec le *LURE* d'Orsay. Ces travaux se poursuivent sous l'impulsion de J. Ortega au *LURE* ou également aux États-Unis, dans l'équipe de J. Sanghera [425] en utilisant les lasers à électrons libres comme source infrarouge accordable.

13.3.3 Spectroscopie non-linéaire

Dans ce domaine, en fait tout reste à faire. Il est cependant intéressant d'y réfléchir en ne perdant pas de vue qu'un des buts ultimes est d'observer quelques molécules voir une molécule sous une pointe. Au vue des intensités des champs, estimées localement, les paramètres requis pour obtenir des signaux non-linéaires sont largement atteints. Que vont alors signifier en champ proche les temps de relaxation T_1 et T_2 des réponses statistiques d'un ensemble de molécules vu en champ lointain ? Comment peuvent apparaître les relations de cohérence spatiales et temporelles entre quelques vibreurs à une échelle sub-longueur d'onde ? Pour l'instant seule une expérience de spectroscopie non-linéaire mais non-résonnante classique a pu être couplée à un microscope de champ proche optique. On peut également citer les récents travaux publiés en génération de seconde harmonique (*SHG*) en optique du champ proche [426]. Il ne s'agit pour l'instant que de manipulations préliminaires qui montrent clairement une faisabilité de ce type d'expérience. Tout est à *FAIRE* !

Il est difficile d'apporter une conclusion à ce survol rapide des capacités des spectroscopies vibrationnelles en champ proche optique, par le fait qu'il faut améliorer encore beaucoup de points techniques (détecteurs *CCD*, pointes, méthodes perturbatives, lasers accordables, résolution temporelle, ...). Les premiers résultats montrent qu'il est bien utile de collecter des signaux de champ proche puisque ils renferment des informations non détectables par des mesures en champ lointain. Pour l'instant il reste très difficile d'obtenir des images spectrales sub-longueur d'onde, mais il est peut être utile de se poser la question de savoir si cela doit être le but de l'application des spectrométries de vibration en optique du champ proche, en sachant que d'autres méthodes optiques seront bien plus performantes dans cette application imagerie ! Il est sûrement plus utile d'utiliser l'approche vibrationnelle pour résoudre des problèmes physico-chimiques à des échelles de quelques molécules !

Chapitre 14

Spectroscopie des semiconducteurs nanostructurés

Sommaire

14.1 Technologie de fabrication	269
14.1.1 Croissance épitaxiale	269
14.1.2 Nanolithographie	270
14.1.3 Auto-organisation	270
14.2 Propriétés électroniques et optiques	270
14.2.1 Semiconducteurs massifs	270
14.2.2 Réponse optique	271
14.2.3 Semiconducteurs nanostructurés	273
14.3 Spectroscopie optique conventionnelle	274
14.3.1 Transmission, réflexion, luminescence, et photoconductivité	274
14.3.2 Polarisation, intensité, temps, et modulation externe	275
14.4 Spectroscopie optique locale	276
14.4.1 Spectroscopie locale en champ lointain	276
14.4.2 Intérêts du champ proche	276
14.4.3 Spectroscopie des puits, des fils et des boîtes quantiques	277
14.4.4 Spectroscopie des structures jonction p-i-n et diodes lasers	278
14.4.5 Autres exemples d'application	280
14.5 Conclusion et perspectives	280

La spectroscopie optique en champ proche est la méthode la plus récente, la plus directe, et la plus prometteuse pour étudier les propriétés optiques locales des semiconducteurs structurés à l'échelle nanométrique. Bien entendu, cette nouvelle spectroscopie ne peut être développée qu'en tirant profit des récents progrès en microscopie en proximité d'une part, et en nanotechnologie de fabrication d'autre part. L'objectif de cet exposé est de présenter quelques notions de base sur la réalisation, la physique, et la spectroscopie optique des semiconducteurs nanostructurés. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord rappeler brièvement les techniques d'élaboration et les propriétés fondamentales de ces structures. Ensuite, nous discuterons des méthodes de spectroscopie optique couramment utilisées dans les laboratoires. Enfin, nous décrirons quelques exemples de la spectroscopie optique en champ proche dans le développement des semiconducteurs nanostructurés.

14.1 Technologie de fabrication

14.1.1 Croissance épitaxiale

Les techniques de croissance par épitaxie par jets moléculaires (*EJM* ou *MBE* en anglais) ou par dépôt d'organométalliques en phase vapeur (*MOCVD*) permettent d'associer des composés III-V, II-VI, et IV-IV sous forme d'hétérostructures bi-dimensionnelles comme les puits quantiques, les super-réseaux,

les microcavités quantiques ou autres avec une précision d'une monocouche atomique [427]. Cette nouvelle *ingénierie* a déjà débouché sur une véritable application industrielle dans la fabrication de circuits électroniques rapides et de composants optoélectroniques haute performance pour les télécommunications. L'association de semiconducteurs et d'autres types de matériaux magnétiques ou organiques est un axe de recherche en plein développement [428].

14.1.2 Nanolithographie

La lithographie permet de réaliser des motifs de haute résolution dans une couche de polymère déposée sur un substrat semiconducteur. Dès lors que les motifs sont définis, l'étape lithographique est suivie par une ou plusieurs techniques de transfert telles que l'attaque chimique ou ionique, le dépôt métallique suivi de « *lift-off* », la croissance électrolytique, etc. Dans une chaîne de fabrication, ce processus est répété de nombreuses fois pour aboutir à la réalisation d'un circuit intégré complet. Désormais, l'industrie utilise la lithographie optique de très courte longueur d'onde (193 nm) afin de dupliquer des motifs de haute résolution. Au-delà d'une résolution de 100 nm environ, de nouvelles technologies comme la lithographie par UV extrême (13 nm), par rayons X (1 nm), par faisceaux d'électrons ou d'ions en projection (à travers un masque stencil), seront probablement mises en jeu [429]. La lithographie électronique à balayage est une technique d'écriture séquentielle qui ne permet pas *a priori* la production de masse en raison de son trop faible rendement. En revanche, cette technique est incontournable en recherche et dans la fabrication de masques utilisés par les techniques de duplication. Actuellement, la recherche de nouvelles techniques de lithographie à ultra haute résolution ou à bas coût est très active. Les techniques de dépôt ou de gravure à l'aide d'une pointe de microscope à force atomique (AFM) ou microscope à effet tunnel (STM) sont des exemples de lithographie à très haute résolution [430, 431]. Les méthodes de duplication comme la nano-impression et la lithographie molle sont très intéressantes pour une reproduction à bas coût [432–434].

14.1.3 Auto-organisation

Certains types de nanostructures peuvent être auto-organisés par l'interaction entre des atomes, des molécules ou des nano-particules. Citons un exemple de la fabrication de boîtes quantiques d'*InAs* [435] : On dépose d'abord par *EJM* une fraction de monocouche d'*InAs* sur un substrat de *GaAs*. Après un temps de diffusion, des îlots de très petite taille peuvent s'auto-organiser. On dépose alors une couche épaisse de *GaAs* pour recouvrir les îlots déjà stabilisés. L'avantage de cette technique est de promouvoir assez finement la fabrication de nanostructures spécifiques sans avoir à les construire 'à la main' atome par atome. Le point délicat est de savoir bien contrôler l'uniformité de taille et de distribution spatiale des îlots. Par des voies chimiques ou biologiques, des objets auto-organisés peuvent aussi être obtenus à l'échelle nanométrique [436, 437]. L'exploitation de ces phénomènes est très prometteuse, du fait que l'auto-organisation peut avoir lieu non seulement pour créer des nano-particules mais aussi pour aider à assembler des molécules ou des particules sur d'autres types de matériaux. Des expériences récentes ont démontré la possibilité de fabriquer des transistors quantiques basés sur des nano-tubes de carbone [438] ou des chaînes de molécules entre deux électrodes métalliques [439].

14.2 Propriétés électroniques et optiques

14.2.1 Semiconducteurs massifs

Les semiconducteurs cristallins sont composés d'atomes d'un ou plusieurs types d'éléments de la classification périodique du groupe VI (*Si*, *Ge*), III et V (*GaAs*, *InP*, *GaN*, etc.), ou II-VI (*CdS*, *ZnTe*, etc.). Les liaisons covalentes entre les atomes forment une structure de bandes d'énergies dans laquelle la bande de valence (BV), qui est complètement remplie par les électrons à 0 K, et la bande de conduction (BC), qui est vide mais peut accueillir des électrons, forment une bande interdite (le *gap*). Les propriétés électroniques et optiques d'un semiconducteur sont déterminées essentiellement par la structure de bande et notamment la partie de la structure de bande au voisinage du *gap* [440]. Pour un semiconducteur du *gap* direct, la BC

et la BV sont représentées en première approximation par deux paraboles (fig. 14.1),

$$E_c = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_e^2}{2m_e^*}, \quad E_v = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_h^2}{2m_h^*}, \quad (14.1)$$

où E_g est l'énergie du gap, $\mathbf{k}_{e,h}$ et $m_{e,h}^*$ sont respectivement les vecteurs d'onde et les masses effectives

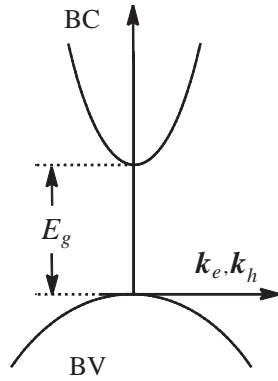


FIG. 14.1: Représentation schématique de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC) au voisinage du gap d'un semiconducteur à gap direct.

de l'électron (e) et du trou (h) (quasi-particule de charge positive décrivant l'absence d'un électron dans la BV).

En présence de défauts en dopage, il peut apparaître des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite. Un semiconducteur est riche en donneurs (électrons) si le dopage est de type n ou riche en accepteurs (trous) si le dopage est de type p . La population des électrons et des trous dans la BC et la BV dépend de la concentration du dopage et de la température. A 0 K, toutes les bandes en dessous d'un certain niveau d'énergie (niveau de Fermi) sont occupées. A plus haute température, certains électrons passent dans la BC, augmentant ainsi la conductivité du semiconducteur.

L'interaction coulombienne entre un électron et un trou donne naissance à une nouvelle quasi-particule, l'*exciton*, qui est équivalente dans un premier ordre d'approximation à un système hydrogénoïde dans un milieu diélectrique. Les niveaux d'énergie d'un exciton sont décrits par la relation suivante :

$$E_n^{ex}(K) = E_g - \frac{E_b}{n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M_{ex}^*}, \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (14.2)$$

où $E_b = R_0(\mu_{ex}^*/m)(\epsilon^*/\epsilon_0)^2$ est l'énergie de liaison de l'exciton ($R_0 = 13.6 \text{ eV}$), \mathbf{K} est le vecteur d'onde du centre de masse, M_{ex}^* et μ_{ex}^* sont respectivement la masse effective totale et la masse effective réduite de l'exciton ($1/\mu_{ex}^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*$), ($M_{ex}^* = m_e^* + m_h^*$) ; ϵ_0 et ϵ^* sont respectivement les constantes diélectriques du vide et du semiconducteur.

14.2.2 Réponse optique

La réponse optique d'un semiconducteur se traduit par des transitions inter-bandes et des transitions intra-bandes [440]. La probabilité de transition est calculée selon la règle d'or de Fermi :

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{P} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega), \quad (14.3)$$

où \mathcal{P} représente une perturbation harmonique de l'interaction matière-rayonnement; $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont les fonctions d'onde d'un état initial et d'un état final; $\hbar\omega$ est l'énergie du photon. Le signe « + » indique une absorption et « - » l'émission d'un photon.

Pour une transition directe entre la BV et la BC, la probabilité de transition est donnée par

$$P_{c\mathbf{k} \rightarrow v\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e\mathbf{A}_0}{mc} \right)^2 |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) \mp \hbar\omega), \quad (14.4)$$

où \mathbf{A}_0 est l'amplitude du potentiel vectoriel du champ électromagnétique, $\hat{\mathbf{e}}$ la direction du vecteur polarisation; $\mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) = \langle c\mathbf{k} | \mathbf{p} | v\mathbf{k} \rangle$ est l'élément de matrice de moment cinétique (\mathbf{p}), $|c\mathbf{k}\rangle$ et $|v\mathbf{k}\rangle$ étant les fonctions d'onde de la BC et la BV.

Pour une transition excitonique, la probabilité de transition est caractérisée par la force d'oscillateur de l'exciton, où

$$f = \frac{2}{m\hbar\omega} \frac{1}{\pi a_0^3} 2V |\langle u_v | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | u_c \rangle|^2, \quad (14.5)$$

où m est la masse de l'électron, $a_0^* = a_B(m/\mu_{ex}^*)(\epsilon^*/\epsilon_0)^2$ est le rayon de Bohr effectif de l'exciton ($a_B = 0.053 \text{ nm}$), V est le volume du cristal, $|u_v\rangle$ et $|u_c\rangle$ sont respectivement les *fonctions de Bloch* de la BV et la BC.

Du fait que la propagation d'un exciton crée un champ de polarisation, du couplage entre ce champ de polarisation et le champ électromagnétique de l'onde incidente résulte des nouveaux modes de propagation, les *polaritons*. D'après les équations de Maxwell et la relation $\mathbf{D} = \epsilon(\omega)\mathbf{E}$, on obtient,

$$\frac{K^2 c^2}{\omega^2} = \epsilon_\infty + \frac{4\pi\beta\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + \hbar K^2/M_{ex}^* - i\omega\Gamma}, \quad (14.6)$$

où ω_0 est la fréquence de résonance de l'exciton; Γ est le paramètre d'élargissement de l'exciton; β est relié à la force d'oscillateur par $\beta = f(e^2/m\omega_0^2 V)$. La solution de l'équation 14.6 détermine les courbes de dispersion du polariton.

Macroscopiquement, la réponse optique est décrite par la constante diélectrique du matériau,

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (14.7)$$

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad \text{et} \quad \epsilon_2 = 2n\kappa \quad (14.8)$$

où n est l'indice de réfraction et κ le coefficient d'extinction du milieu. Le spectre d'absorption est calculé à partir de κ

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad \alpha = \frac{2\omega}{c} \kappa, \quad (14.9)$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon. Le spectre de réflectivité est donné par

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}. \quad (14.10)$$

La description microscopique du coefficient d'absorption est obtenue à partir de l'équation (14.4),

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{nm^2 c \omega} \sum_{cv} \int_{\text{BZ}} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \quad (14.11)$$

dont on déduit la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$. Selon la *relation de Kramers-Kronig*, on peut calculer aussi la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$. Comme l'élément de matrice du moment cinétique $\mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})$ est une fonction de variation lente, le coefficient d'absorption et la fonction diélectrique dépendent explicitement de l'intégrale suivante,

$$J_{cv}(\omega) = \int_{\text{BZ}} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (14.12)$$

Cette intégrale porte le nom de *densité d'états conjointe*. Au voisinage du gap d'un semiconducteur de gap direct, elle est proportionnelle à $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$.

14.2.3 Semiconducteurs nanostructurés

Dans un semiconducteur de faible dimensionnalité (2D, 1D et 0D), les électrons et les trous sont confinés, et leurs niveaux d'énergies sont quantifiés. Par conséquent, leurs propriétés optiques sont très différentes de celles des semiconducteurs massifs (3D) [441, 442].

Commençons par des structures bi-dimensionnelles (2D). Dans une couche mince de *GaAs* entouré d'*Al_xGa_{1-x}As*, la différence de niveau entre leurs BC et BV au voisinage du gap se traduit par un puits de potentiel. Lorsque l'épaisseur de la couche de *GaAs* est grande devant le *rayon de Bohr* de l'exciton ($L > a_0^*$), la quantification du centre de masse de l'exciton domine par rapport à celle des électrons et des trous. L'équation (14.2) devient

$$E_{n,N}^{ex} = E_g - \frac{E_b}{n^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M_{ex}^* L^2} N^2, \quad (n = 1, 2, \dots; N = 1, 2, \dots). \quad (14.13)$$

N définit le nombre quantique des niveaux d'énergie. Dans le cas où $L < a_0^*$, la quantification du mouvement des électrons et des trous est plus importante, résultant en deux séries de sous bandes [441] (fig. 14.2),

$$E_c^{n_e} = E_g + n_e^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* L^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_e^{\parallel 2}}{2m_e^*}, \quad (n_e = 1, 2, 3, \dots) \quad (14.14)$$

$$E_v^{n_h} = -n_h^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h^* L^2} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_h^{\parallel 2}}{2m_h^*}, \quad (n_h = 1, 2, 3, \dots) \quad (14.15)$$

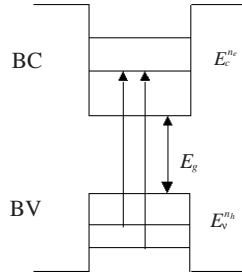


FIG. 14.2: Représentation schématique des sous bandes de la BV et la BC d'un puits quantique le long de (a) et perpendiculairement à (b) la direction de croissance.

où $\mathbf{k}_{e,h}^{\parallel}$ représente les vecteurs d'onde dans le plan des électrons et des trous, $m_{h\perp}^*$ ($m_{h\parallel}^*$) sont les masses effectives des trous perpendiculairement (parallèlement) au plan.

Les fonctions d'onde des électrons et des trous s'écrivent

$$\Psi_{e,h}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \chi_{e,h}(z) e^{i\mathbf{k}_{e,h}^{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} u_{c\mathbf{k}_{e,h}}(\mathbf{r}), \quad (14.16)$$

où $u_{c\mathbf{k}_{e,h}}(\mathbf{r})$ sont les fonctions de Bloch (oscillation périodique rapide); $\chi_{e,h}(z)$ sont les fonctions enveloppes de l'électron et du trou (oscillation relativement lente). Par approximation, la probabilité d'une transition inter-bande est proportionnelle au carré du recouvrement de la fonction enveloppe de l'électron et du trou, soit,

$$\eta_{eh} \propto \left| \int \chi_e(z) \chi_h(z) dz \right|^2. \quad (14.17)$$

Cette probabilité de transition augmente lorsque la largeur du puits diminue et elle est d'autant plus grande que la dimensionnalité de la structure diminue. Comme la densité d'états dépend elle aussi de la dimensionnalité de la structure, on attend des effets optiques non linéaires spectaculaires à faible dimensionnalité.

(fig. 14.3). Dans ce cas, l'énergie de liaison et la force d'oscillateur d'un exciton augmentent considérablement, ce qui favorise encore les transitions excitoniques et les effets optiques non linéaires.

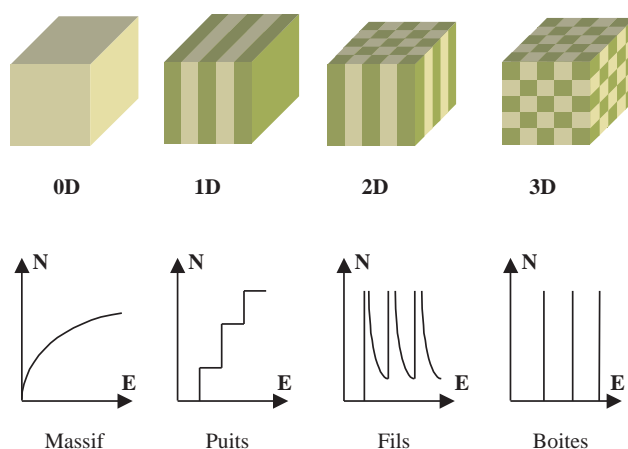


FIG. 14.3: Représentation schématisée de la structuration à 0, 1, 2, 3 dimensions et leurs densités d'états sans (lignes continues) et avec (lignes discontinues) effet non-linéaire.

La structuration d'un semiconducteur permet de confiner non seulement les modes électroniques mais aussi les modes optiques. Dans une *microcavité quantique*, par exemple, les puits ou les boîtes quantiques sont placés judicieusement dans un résonateur de Fabry-Pérot composé de deux miroirs de Bragg. Tout comme dans un système atomique confiné dans une cavité métallique, les problèmes de l'électrodynamique quantique sont étudiés systématiquement [442]. En particulier, l'interaction résonnante entre les excitons du puits et les photons de la cavité Fabry-Pérot peut être intensifiée ou totalement inhibée selon les parités des deux modes en interaction. L'extension du concept a été poussée vers une nanostructuration à trois dimensions. Un nouveau type de matériau, les *cristaux photoniques*, a été étudié plus récemment [382, 442, 443]. L'idée originale est de former une structure dans laquelle la propagation de photons est strictement interdite dans toutes les directions pour un intervalle de fréquence donné. Supposons que cette bande photonique interdite couvre l'énergie de la transition électronique fondamentale entre la BC et la BV d'un semiconducteur, la recombinaison radiative ou l'émission de photons ne sera plus possible (fig. 14.4). Évidemment, cette façon de contrôler l'émission spontanée est très séduisante ; elle permet non seulement d'améliorer la performance de dispositifs existants mais aussi de créer certaines nouvelles fonctionnalités à l'échelle microscopique (résonateurs, guides d'onde, etc.). De ce point de vue, la recherche et l'application des cristaux photoniques devraient être considérées comme un axe privilégié pour la spectroscopie optique en champ proche.

14.3 Spectroscopie optique conventionnelle

14.3.1 Transmission, réflexion, luminescence, et photoconductivité

La spectroscopie mesure la réponse optique d'un milieu en fonction de la longueur d'onde [444]. En transmission ou en réflexion, les mesures s'effectuent avec une source, un spectromètre, et un système de détection photosensible. Afin de déterminer une structure de bande d'un semiconducteur massif, la réflectivité est souvent mesurée sur une large bande spectrale. La transmission est plus intéressante pour des études au voisinage du gap. Dans ce cas, il est nécessaire de travailler avec un échantillon aminci et à basse température pour une meilleure résolution spectrale.

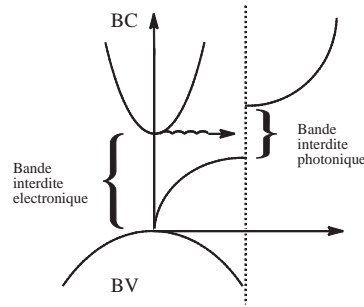


FIG. 14.4: Inhibition de la recombinaison radiative (gauche) par une bande interdite d'un cristal photonique (droite).

En luminescence, l'excitation peut se faire avec plusieurs types de sources, soit un faisceau laser (photoluminescence), soit un faisceau d'électrons focalisé (cathodo-luminescence), ou encore un courant électrique (électro-luminescence). En photo-luminescence, les mesures sont réalisées à longueur d'onde fixe ou variable. On obtient dans le premier cas des spectres de photo-luminescence et dans le deuxième cas des spectres d'excitation.

Pour une transition entre la BV et la BC, l'excitation fait passer un électron dans la BC en laissant un trou dans la BV. Deux voies sont possibles pour que cet électron revienne dans son état initial : l'une radiative et l'autre non-radiative. Une transition radiative se traduit par l'émission d'un photon. Avant l'émission, l'électron et le trou subissent un processus de relaxation très complexe, caractérisé par leurs temps de relaxation. Tenant compte de la distribution thermique des porteurs et des densités d'états de la structure de bande, les transitions fondamentales sont plus faciles à observer en luminescence.

La photoconductivité est une autre technique de spectroscopie qui mesure le courant créé dans une structure semiconductrice. Considérons une jonction $p-n$ ou $p-i-n$. Au moment de la formation de jonction, les électrons diffusent vers la partie dopée p et les trous vers la partie dopée n . A l'équilibre une barrière de potentiel se forme qui ne laisse plus passer les électrons ou les trous. Il n'y a donc pas de courant à la sortie de la jonction. Sous l'effet du rayonnement, des électrons et des trous se créent et ils diffusent vers la partie dopée p et la partie dopée n , respectivement. En régime permanent, la diffusion de ces porteurs minoritaires donne un courant électrique dont la densité est calculée selon l'équation de Schottky [444, 445],

$$j = j_n(x_p) + j_p(x_n) = j_s [\exp(eV/k_B T) - 1] \\ j_s = \frac{eD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{eD_n n_{p0}}{L_n}, \quad (14.18)$$

où p_{n0} (n_{p0}) est la densité de trous (électrons) dans la partie dopée n (p). D_p (D_n) et L_p (L_n) sont le coefficient et la longueur de diffusion de ces porteurs minoritaires.

En fonction de la longueur d'onde de l'illumination, la photoconductivité peut varier sensiblement. La spectroscopie de photoconductivité permet donc d'étudier quantitativement la réponse optique d'une jonction $p-n$ ou $p-i-n$.

14.3.2 Polarisation, intensité, temps, et modulation externe

La sensibilité d'une spectroscopie optique dépend non seulement de la configuration utilisée, mais aussi de nombreux autres facteurs : la polarisation, l'intensité d'excitation, l'intervalle de temps entre la détection et l'excitation, et éventuellement les perturbations externes.

Pour une nanostructure semiconductrice, l'effet de l'anisotropie est souvent important à cause du changement de symétrie. Dans un fil quantique, par exemple, la réponse optique varie beaucoup entre pola-

risation parallèle et perpendiculaire (aux fils). Elle dépend également de l'intensité d'excitation. Du fait que les densités d'états des nanostructures sont singulières, l'effet de remplissage est facile à observer et il en est de même pour le processus de relaxation. D'une façon générale, la probabilité de transition dans une nanostructure est plus grande que celle dans le semiconducteur massif à cause du confinement. Les techniques résolues en temps permettent d'étudier ces phénomènes quantitativement. Enfin, en présence d'une perturbation externe (champ électrique, magnétique, etc.) la réponse optique d'une nanostructure est plus sensible par rapport à celle d'un semiconducteur massif. Sous un champ électrique, par exemple, le potentiel d'un puits quantique ainsi que la distribution de porteurs dans le puits sont changés, conduisant à une variation remarquable du spectre de l'électroluminescence ou de la photoconductivité.

14.4 Spectroscopie optique locale

14.4.1 Spectroscopie locale en champ lointain

En champ lointain, la résolution spatiale est limitée par la diffraction. Dans le meilleur des cas, une résolution de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$ est possible avec un faisceau laser bien focalisé. Il s'agit de spectroscopies à balayage, soit de la tache laser soit de l'échantillon. Les résultats peuvent donc être présentés soit par une série de spectres à certaines positions choisies soit par une série d'images pour certaines longueurs d'ondes spécifiques. En spectroscopie locale, il est nécessaire d'optimiser la sensibilité du système de détection et souvent de travailler à basse température. L'expérience de micro-spectroscopie en champ lointain est relativement simple par rapport à celle du champ proche dont la difficulté majeure consiste à contrôler la distance pointe-échantillon. Cependant, même en champ lointain relativement peu d'expériences ont été menées : la micro-photoluminescence en champ lointain a été utilisée pour étudier les problèmes d'inhomogénéité de la taille et de la distribution des boîtes quantiques de $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [446] ou des propriétés physiques d'une boîte quantique isolée d'InAs [435]. Une expérience très intéressante a été réalisée par L. Landin & *al.* qui ont utilisé cette technique pour étudier l'interaction entre les électrons confinés dans une seule boîte quantique en fonction de l'intensité d'excitation [447]. Il faut noter que ces expériences ne sont possibles que si la densité de surface des boîtes est très faible. En micro-réflectivité, l'expérience peut se faire avec un microscope optique conventionnel et un monochromateur. En illuminant l'échantillon avec un objectif du microscope et projetant son image sur une fente du monochromateur à la sortie du microscope, il est possible d'observer l'apparition d'une bande interdite dans des cristaux photoniques bi-dimensionnels de GaAs [448] ou tri-dimensionnels de Si [449]. Par analogie, B. Koopmans & *al.* ont utilisé la micro-photoréflexance pour observer sur la tranche des structures très fines d'un sandwich $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [450].

14.4.2 Intérêts du champ proche

La plupart des expériences de spectroscopie optique en champ proche ont été réalisées avec une pointe de fibre optique métallisée, placée très près de la surface de l'échantillon [23, 373]. La pointe est utilisée comme une source si la lumière est injectée par l'autre extrémité de la fibre (*mode illumination*) ou une sonde locale si la lumière est collectée par cette pointe (*mode collection*). Dans la pratique, le signal collecté par la pointe ou l'intensité d'excitation de la lumière émise par la pointe est limitée par la faible taille d'ouverture de la pointe. Dans certains cas et notamment dans le cas où la pointe est utilisée à la fois pour l'illumination et la collection, on préfère élargir l'ouverture de la pointe pour retrouver un bon compromis entre la résolution et la sensibilité de détection.

En mode illumination, une grande partie de l'énergie à la sortie de la pointe est localisée au voisinage de son ouverture (ondes évanescentes). Une faible distance entre la pointe et l'échantillon permet un transfert de l'énergie du champ électromagnétique de l'un à l'autre par effet tunnel [126]. Notons que dans la plupart des cas, les structures quantiques de semiconducteurs sont localisées tout près de la surface de l'échantillon, ce qui est nécessaire pour une bonne efficacité du couplage.

Considérons maintenant un modèle très simple (2D) sans tenir compte du couplage entre la pointe et

l'échantillon : à la sortie de la pointe ($z = 0$), la distribution de l'intensité lumineuse dans le plan s'écrit :

$$I(x, z = 0) \propto \exp\left[-\frac{x^2}{2a^2}\right], \quad (14.19)$$

où a est la taille d'ouverture de la pointe. Les modules du champ électrique dans l'espace réel et l'espace de Fourier sont alors,

$$E(x, z = 0) \propto \exp\left[-\frac{x^2}{4a^2}\right], \quad (14.20)$$

$$E(q_x) \propto \exp[-a^2 q_x^2] \quad (14.21)$$

où q_x est la projection du vecteur d'onde dans le plan qui ne devrait pas changer lorsque la lumière passe à travers la surface de l'échantillon. Une onde est évanescente (propagative) si $|q_x| > q_0$ ($|q_x| < q_0$) ($q_0 = 2\pi/\lambda$). A cause du changement de l'indice de réfraction, les distances d'atténuation des ondes évanescentes dans un semiconducteur sont plus faibles que dans le vide.

Pour une excitation propagative, $|q_x|$ est négligeable devant les vecteurs d'ondes électroniques dans le plan d'un puits quantique (\mathbf{k}_e^\parallel et \mathbf{k}_h^\parallel). Ainsi, une transition inter-bande directe se caractérise par $\mathbf{k}_e^\parallel = \mathbf{k}_h^\parallel$ (transition verticale). Sinon, pour une excitation évanescente, $|q_x|$ n'est plus négligeable devant \mathbf{k}_e^\parallel et \mathbf{k}_h^\parallel , ce qui permet des transitions non verticales et par conséquent, une augmentation considérablement de la probabilité de transition globale. Par ailleurs, les règles de transition sont modifiées pour une transition non verticale. Pour une transition verticale, la probabilité de transition est proportionnelle au carré du recouvrement des fonctions d'ondes électron-trou,

$$\eta_{eh} \propto \left| \int_0^L \sin\left(\frac{n_e \pi z}{L}\right) \sin\left(\frac{n_h \pi z}{L}\right) dz \right|^2 \quad (14.22)$$

et seules les transitions $\Delta n = n_e - n_h = 0$ sont permises. Par contre, pour une excitation évanescente, il faut tenir compte de la variation lente du champ électromagnétique. La probabilité de transition est alors reliée au terme suivant

$$\eta_{eh} \propto \left| \int_0^L \sin\left(\frac{n_e \pi z}{L}\right) \sin\left(\frac{n_h \pi z}{L}\right) e^{-q_x z} dz \right|^2 \quad (14.23)$$

et les transitions $\Delta n \neq 0$ deviennent aussi possibles.

14.4.3 Spectroscopie des puits, des fils et des boîtes quantiques

La spectroscopie optique en champ proche est devenue un outil performant pour étudier des structures quantiques semiconductrices. En particulier, les techniques de photo-luminescence en champ proche sont très puissantes pour étudier les problèmes de l'hétérogénéité, de la distribution de taille des boîtes quantiques, et des effets optiques non linéaires. Dans la pratique, trois configurations (illumination, collection et hybride) sont possibles pour étudier ces problèmes, présentant chacune ses avantages. Dans le mode illumination, l'excitation s'effectue dans une zone très localisée (fig. 14.5). Les électrons et les trous créés sous la pointe diffusent rapidement vers l'extérieur dans une zone plus large. Les signaux collectés en champ lointain sont dus aux recombinaisons d'électrons-trous diffusés dans cette zone. Avant la recombinaison, les électrons et les trous subissent un processus très complexe de diffusion, de collision et de relaxation. Le spectre de photoluminescence est riche en informations. Des mesures résolues en temps en mode illumination, par exemple, devraient permettre une détermination plus fine. En mode collection, l'excitation est homogène pour un spot laser relativement grand et le signal détecté est lié directement aux propriétés d'émission locales des structures situées sous la pointe. Dans ce cas, une étude approfondie des effets physiques linéaires ou non linéaires est possible et plus pertinente.

La première expérience en champ proche sur les puits quantiques a été effectuée en 1993 par H. Hess & al. Elle a consisté à étudier les recombinaisons excitoniques dans un puits quantique de $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ [451]. Le mode illumination a été choisi pour mettre en évidence l'hétérogénéité de la structure. Comme

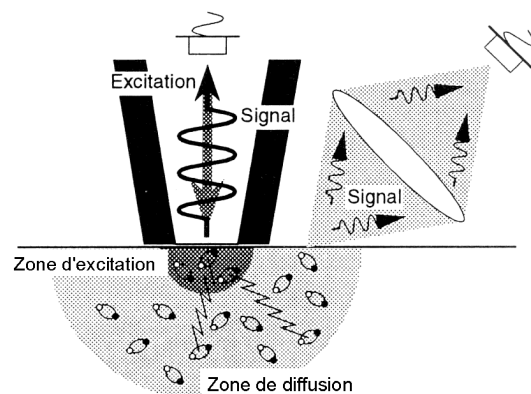


FIG. 14.5: Illustration d'une comparaison entre le mode illumination et le mode hybride.

dans un puits quantique, la fluctuation d'une ou deux couches atomiques en épaisseur, joue un rôle important. On observe souvent en champ lointain plusieurs raies d'émission très proches les unes des autres. En champ proche, il est possible d'identifier l'origine de ces émissions. L'expérience de H. Hess & *al.* a confirmé la localisation des excitons à différents endroits du puits à cause de la fluctuation d'épaisseur (fig. 14.6). Cette étude a été reprise par plusieurs groupes, en mode collection, pour d'autres types de structures à plus faible dimensionnalité. Citons, par exemple, les expériences effectuées sur des fils et des boîtes quantiques de *GaAs* par reprise d'épitaxie [452, 453], des boîtes quantiques de *GaAs* par gravure ionique réactive [454], des boîtes quantiques de *GaAs* par croissance sélective [455], des boîtes quantiques de *CdSe* auto-organisées [456], et des boîtes quantiques auto-organisées d'*InGaAs* à basse température [23] et température ambiante [457].

Le spectre de photo-luminescence dépend fortement des détails de la structure à étudier et de la longueur d'onde d'émission, G. Vander Rhodes & *al.* ont mis clairement en évidence la dépendance en excitation du mode de confinement optique pour un laser semiconducteur d'émission de surface à cavité verticale [458]. La photo-luminescence en champ proche a été aussi utilisée pour étudier les problèmes de rugosité et d'inhomogénéité de couches minces de *GaN* [459], de *GaN* [460] et d'*InGaN* [461] préparées par différentes techniques de dépôt ou de croissance épitaxiale.

14.4.4 Spectroscopie des structures jonction p-i-n et diodes lasers

Dans la fabrication de diodes lasers, les puits quantiques sont largement utilisés pour leurs très grands effets non linéaires. Pour obtenir un bon confinement optique, les puits sont souvent placés dans une couche ou multicouche spécifique, enfermée par une couche dopée *n*, et une autre couche dopée *p* (jonction *p-i-n*). L'injection des électrons et des trous s'effectue par un courant électrique. La recombinaison entre ces électrons et trous dans les puits quantiques conduit à l'émission de photons. A faible courant d'injection, l'émission spontanée est dominante. Lorsque le courant dépasse un certain seuil, l'émission stimulée devient plus importante et l'effet laser peut avoir lieu. Pour obtenir une meilleure performance et notamment un plus faible seuil du courant, il est possible de travailler avec des boîtes quantiques au lieu des puits en raison de leurs effets non linéaires encore plus grands. En revanche, l'utilisation de cristaux photoniques devrait permettre une nouvelle ingénierie dans un spectre plus large. En tous cas, il est important de faire la spectroscopie des raies d'émission et des modes du confinement optique à l'intérieur et à la sortie du dispositif. C'est ici que la spectroscopie optique en champ proche apporte des informations supplémentaires par sa haute résolution spatiale.

Deux types de mesures ont été effectuées. Commençons d'abord par la photoconductivité. La pre-

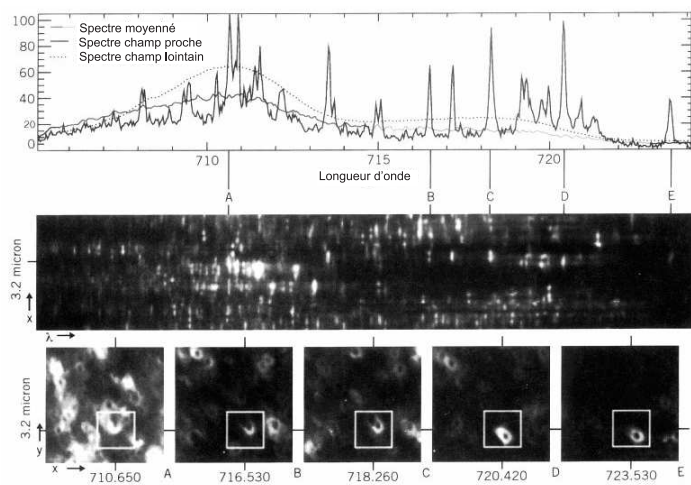


FIG. 14.6: Spectres et images de photoluminescence d'un puits quantique GaAs enregistrés en champ proche et en mode illumination. Reprinted with permission from [451]. © 1994, American Association for the Advancement of Science.

mière expérience a été réalisée par S. Buratto & *al.* en 1994 sur une jonction $p-i-n$ InP contenant des multi-puits quantiques InGaAsP [462, 463]. La jonction est éclairée par un laser He-Ne pour créer des porteurs dans les parties dopées d'InP. Les mesures de photoconductivité à différents endroits de la sortie de jonction ont été enregistrées, démontrant une résolution spatiale 5 fois supérieure à celle du champ lointain. Ces mesures donnent de nombreuses informations concernant l'hétérogénéité de la croissance, la distribution des défauts, etc. La photoconductivité en champ proche est aussi une très bonne méthode pour étudier d'autres types de structures quantiques. B. Goldberg & *al.* ont développé une étude systématique sur un échantillon contenant plusieurs puits quantiques de GaAs séparés par des barrières d' $Al_xGa_{1-x}As$ de différentes épaisseurs [464, 465] (fig. 14.7).

En variant l'énergie d'excitation, la distance entre la pointe et l'échantillon et la position latérale de la pointe, ils ont mis en évidence l'importance de l'excitation évanescence. Avec une structure de photodiode Schottky (grilles métalliques sur un substrat de GaAs dopé n), K. Karrai & *al.* ont déterminé d'une manière très précise les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires [466]. La même technique a été aussi utilisée par S. Davy & *al.* du groupe de Besançon pour étudier la réponse d'une structure Au/GaAs à $1,3 \mu m$ [467]. Enfin, la technique de photoconductivité a été utilisée pour développer une étude très approfondie des jonctions planaires avec deux types d'orientations de GaAs dopés Si sélectivement [463, 468].

Les hétéro-jonctions ou les diodes lasers peuvent être aussi étudiées par la spectroscopie d'électroluminescence. En effet, W. Herzog & *al.* ont étudié la divergence et la taille du faisceau laser d'un diode laser d'InGaAs en champ proche et en champ lointain, démontrant l'existence d'une corrélation entre la distribution du champ électromagnétique et la structure détaillée du dispositif [469]. D. Young & *al.* ont obtenu des images d'électro-luminescence d'une diode laser d'InGaN en fonction du courant d'injection [470]. On observe cette fois une variation très sensible de la distribution des modes optiques en fonction du courant d'injection. Afin d'obtenir un spot laser de très petite taille en champ proche, A. Partovi & *al.* ont fabriqué un masque métallique sur la face d'émission d'un diode laser [471]. Par des mesures en champ proche et en champ lointain avec des trous de très petite taille sur le masque, ils ont établi une relation intéressante entre la taille du trou et l'intensité. Enfin, R. Bachelot & *al.* du groupe de Troyes ont appliqué la technique de pointe sans ouverture pour observer l'émission laser d'un diode $Al_xGa_{1-x}As$ [340, 472]. Leurs résultats montrent aussi un bon accord entre l'expérience et la théorie tant pour l'émission stimulée

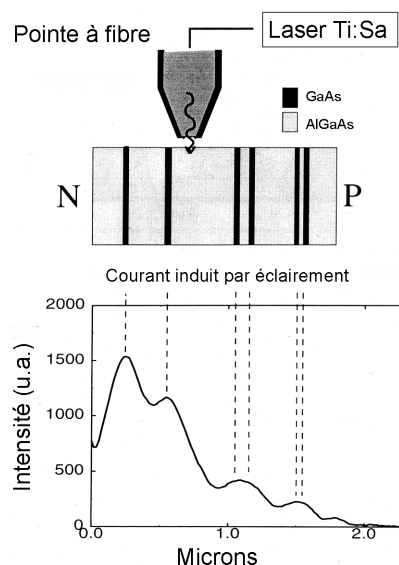


FIG. 14.7: Configuration et spectre de photoconductivité en champ proche des puits quantiques GaAs intégrés dans une jonction p-i-n.

que pour l'émission spontanée.

14.4.5 Autres exemples d'application

Les techniques de microscopie optique en champ proche sont aussi un bon moyen pour caractériser les guides d'onde de semiconducteurs. H. Jackson & *al.* ont développé une série d'études sur le confinement du champ électromagnétique autour d'un guide d'onde [380,473]. R. Decca & *al.* ont étudié la dépendance en polarisation du confinement du champ électromagnétique d'une structure fine d'AlAs enfermée dans un substrat de GaAs [474]. Les expériences de D. Tsai & *al.* ont montré qu'il est possible de déterminer une variation de l'index de réfraction de très faible contraste d'un guide d'onde sans relief avec un microscope optique en champ proche [475].

Enfin, D. Mulin & *al.* de l'équipe de Besançon ont développé une étude sur le problème de transfert d'énergie par ondes évanescences dans une structure optique guidée [384]. Ils ont mis en évidence, par exemple, une dépendance en longueur d'onde d'excitation (fig. 14.8) (voir également fig.11.18 et 11.19 du chapitre 11 de ce livre). Cette technique est particulièrement intéressante pour étudier certaines nouvelles fonctionnalités des structures photoniques telles que l'effet de super-prisme, de spot-convertisseur, de micro-résonateur de cristaux photoniques, etc. [476–478].

14.5 Conclusion et perspectives

La spectroscopie optique en champ proche est une méthode d'analyse des semiconducteurs nanostructurés reconnue. L'utilisation possible en optoélectronique lui offre un champ d'investigation important. Cet exposé a montré que si les techniques de cette micro-spectroscopie sont très riches en configurations et en effets à étudier, beaucoup reste à faire. Actuellement, la physique et l'ingénierie des nanostructures de semiconducteurs sont à la frontière de nanosciences et nanotechnologies. Les sujets d'étude dans ce domaine

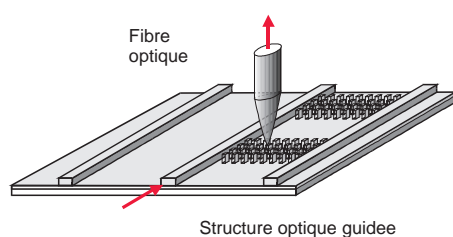


FIG. 14.8: Configuration de la microscopie et la spectroscopie en champ proche d'une structure optique guidée.

sont nombreux et très motivants (les structures optique guidée, les cristaux photoniques, les systèmes hybrides semiconducteurs, magnétiques et organiques, etc). Les observations faites sur ces structures seront d'autant meilleures que les méthodes du champ proche pourront être plus fiables et simples. Ces études requièrent encore de nombreux développements parmi lesquels la fiabilité des méthodes de champ proche et la nécessité d'analyses théoriques poussées.

Chapitre 15

Magnéto-optique et champ proche

Sommaire

15.1 Introduction	283
15.2 Notions de magnétisme	283
15.3 Intérêt de la magnéto-optique en champ proche	284
15.3.1 Au laboratoire	284
15.3.2 Au niveau des applications	285
15.4 Magnéto-optique en champ lointain	286
15.4.1 Configurations et caractéristiques des différents effets	286
15.4.2 Propagation des ondes dans un milieu ferromagnétique	287
15.5 Association champ proche optique et magnétisme	289
15.6 Microscopies sensibles au magnétisme	291
15.7 Conclusion	292

15.1 Introduction

Les effets magnéto-optiques, dont la découverte par Michael Faraday remonte à 1845, ont fait l'objet d'études intrinsèques avant de faire partie de la panoplie des outils de caractérisation couramment utilisés dans les laboratoires de magnétisme. L'intérêt qu'ils suscitent s'est encore accru au cours des dernières décennies avec la course vers les très hautes densités de stockage de l'information au moyen de matériaux magnétiques. En effet, les effets magnéto-optiques sont couramment utilisés lors de la caractérisation et pour la lecture des bits sur certains supports qui ont même atteint le stade des applications industrielles destinées au grand public sous la forme de disques réenregistrables (par exemple, Minidisk[®] de Sony).

L'évolution vers des densités d'enregistrement encore plus élevées peut passer par les progrès de la lithographie et par les techniques de champ proche. Parmi celles-ci, celle de la microscopie optique à champ proche suscite un intérêt grandissant de la part des laboratoires s'intéressant aux applications.

15.2 Notions de magnétisme

L'objectif de ce paragraphe est de familiariser le lecteur avec le vocabulaire de base et avec quelques grandeurs caractéristiques en magnétisme. Pour un approfondissement des connaissances on se reportera à des ouvrages spécialisés (par exemple [479]).

Pour certains matériaux, ferromagnétiques en particulier, un moment magnétique est une quantité macroscopique, mesurable directement grâce aux courants électriques qu'il induit lors de ses variations en intensité ou localisation. A partir de la mesure d'un échantillon macroscopique, on peut déduire le moment magnétique atomique. Celui-ci peut être attribué à l'électron (*moment magnétique de spin* μ_s) et/ou au mouvement orbital de celui-ci autour du noyau (*moment magnétique orbital* μ_l). Ces deux contributions, dont les valeurs sont quantifiées, interagissent avec une énergie de couplage $E_{l,s}$ telle que :

$$E_{l,s} = \lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (15.1)$$

où \mathbf{l} et \mathbf{s} sont les moments cinétiques orbital et de spin respectivement et λ le facteur de proportionnalité. C'est le *couplage spin-orbite*.

Un matériau *diamagnétique* n'est constitué que d'atomes non magnétiques mais un moment macroscopique \mathbf{M} (faible) est induit par un champ magnétique appliqué et il est opposé au champ qui l'a créé et qui modifie le mouvement orbital des électrons. Le moment macroscopique résultant \mathbf{M} a une direction et un sens : c'est le vecteur *aimantation*, défini sur un élément de volume.

Un moment peut aussi exister spontanément, en l'absence de champ appliqué ; si, pour un grand nombre d'atomes, aucune direction ou sens ne sont privilégiés, le moment macroscopique résultant est nul : le matériau est *paramagnétique*. Un champ appliqué aligne les moments élémentaires et fait apparaître un moment résultant \mathbf{M} dans le sens du champ. Des interactions entre moments voisins peuvent conduire les moments à s'aligner :

- parallèlement les uns avec les autres (*interactions d'échange positives*, $\mathbf{M} \neq 0$)
- ou antiparallèlement (*interactions d'échange négatives*, $\mathbf{M} = 0$) .

Les matériaux sont respectivement *ferromagnétiques* ou *antiferromagnétiques*.

Comme un matériau *antiferromagnétique*, un matériau *ferrimagnétique* est constitué de sous-réseaux d'aimantations de signes opposés. Mais, dans ce cas, ces aimantations ne se compensent pas exactement et il en résulte une aimantation spontanée. Une région de matériau ferro- ou ferrimagnétique présentant un tel parallélisme sans champ appliqué est un *domaine magnétique* ou *domaine de Weiss*. La zone intermédiaire de rotation des moments entre deux domaines est une *paroi*. Le parallélisme des moments est favorisé par un minimum de l'énergie d'anisotropie dont l'expression dépend, à une température donnée, essentiellement de la configuration cristalline du matériau, de sa forme et des contraintes induites. L'aimantation d'un ferromagnétique s'annule à la *température de Curie*, celle d'un antiferromagnétique à la *température de Néel*. Pour des températures supérieures, le désordre des moments qui s'établit correspond au paramagnétisme.

Les matériaux ferromagnétiques concentrent l'essentiel de l'intérêt car leurs applications sont nombreuses. Celles-ci tiennent à leurs propriétés soit de bistabilité, soit de concentration de flux, soit à leurs propriétés dipolaires magnétiques. La courbe représentant l'évolution de l'aimantation \mathbf{M} en fonction du champ magnétique appliqué \mathbf{H} montre quelques grandeurs essentielles dans les processus d'aimantation des matériaux ferromagnétiques.

On considère un échantillon ferromagnétique dans lequel le vecteur aimantation est porté spontanément par une direction fixe déterminée. Cette direction est dite *direction de facile aimantation*, la direction perpendiculaire étant par conséquent la direction de *difficile aimantation*. Diverses causes (symétrie cristalline, contraintes, forme de l'échantillon) contribuent à cette propriété d'*anisotropie*. Lorsque le champ extérieur est appliqué parallèlement à la direction de facile aimantation, la courbe $\mathbf{M}(\mathbf{H})$, dite *courbe d'hystérésis*, met en évidence la bistabilité : à champ nul, il subsiste une *aimantation rémanente* M_r qui peut prendre deux valeurs opposées selon que l'on revient de l'état de saturation obtenu pour \mathbf{H} positif ou négatif (fig. 15.1). Le caractère irréversible du retournement de l'aimantation se traduit par un effet de retard et est mesuré par le champ appliqué au moment du retournement par propagation des parois ou *champ coercitif* \mathbf{H}_c . Le signe de la valeur de l'*aimantation à saturation* M_s dépend de celui du champ appliqué correspondant. Pour un champ appliqué dans la direction difficile, on perd beaucoup sur la propriété de coercitivité. Le retournement d'aimantation devient un processus essentiellement réversible de rotation cohérente des moments.

Certains matériaux ont un champ coercitif élevé : ce sont des *matériaux durs* dont font partie les aimants permanents. Les *matériaux doux*, à faible champ coercitif, sont très utilisés en électrotechnique (tôles de transformateur).

La terminologie propre aux effets magnéto-optiques sera précisée plus loin au paragraphe 15.4.

15.3 Intérêt de la magnéto-optique en champ proche

15.3.1 Au laboratoire

En préambule, il est bon de rappeler qu'un microscope optique en champ proche donne d'abord des images topographique et optique avant de donner éventuellement une imagerie magnéto-optique.

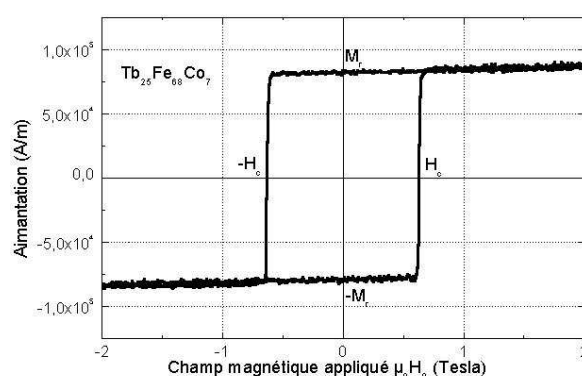


FIG. 15.1: Courbe d'aimantation $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ d'une couche de TbFeCo selon la direction perpendiculaire au plan de la couche, M_r aimantation rémanente, H_c champ coercitif.

Le magnétisme, comme d'autres disciplines de la Physique, évolue vers des entités de taille de plus en plus réduite. Les motivations de cette évolution sont essentiellement liées à la recherche destinée à augmenter la densité d'enregistrement numérique par unité de surface (ou de volume) ou encore à mettre au point des micro- ou nanocapteurs ou actionneurs à base de magnétisme. Le front de la recherche a ainsi commencé par passer des matériaux massifs aux couches minces, puis ultraminces, avant de diminuer la taille des objets étudiés selon les deux autres dimensions, d'abord par l'utilisation de procédés de microlithographie, puis, en jouant sur les propriétés particulières de croissance, par auto-organisation ou auto-assemblage.

D'autre part, grâce à des traitements physico-chimiques spécifiques, on a aussi créé des familles de matériaux nanocristallisés, aussi bien doux que durs magnétiquement, présentant des propriétés magnétiques exceptionnelles et intéressantes du point de vue des applications (matériaux pour l'électrotechnique, aimants permanents).

Les propriétés magnétiques de ces « nouveaux » objets doivent être étudiées, de manière statistique, bien sûr, mais aussi à l'échelle individuelle. Ainsi, une nouvelle instrumentation, en partie basée sur les microscopies de proximité, est en plein développement (microSQUID, microsonde Hall, microscopies de force magnétique et tunnel résolue en spin).

L'analyse magnéto-optique peut contribuer, comme c'est le cas pour des objets macroscopiques, à la compréhension des processus d'aimantation spécifiques au niveau d'une particule ou d'un cristallite (ou grain) élémentaire. Ainsi, avant même de parler d'imagerie, il est important de souligner que la mesure locale présente le plus grand intérêt.

Il est à remarquer également que la variable « temps » peut être incluse dans ce type d'étude. En effet, dans le cas de l'enregistrement par exemple, la vitesse du retournement d'aimantation limite les fréquences d'écriture (support) et de lecture (tête).

15.3.2 Au niveau des applications

L'intérêt est évident si l'on regarde un diagramme représentant l'évolution de la densité de bits par unité de surface en fonction du temps, par exemple dans le domaine des disques durs et des mémoires produits par *IBM* (fig. 15.2). L'optique en champ proche est l'une des voies actuellement activement explorées, susceptible de faire gagner quelques ordres de grandeur sur cette densité et les premières réalisations dans ce domaine commencent à apparaître en concurrence avec les systèmes purement magnétiques, à base de

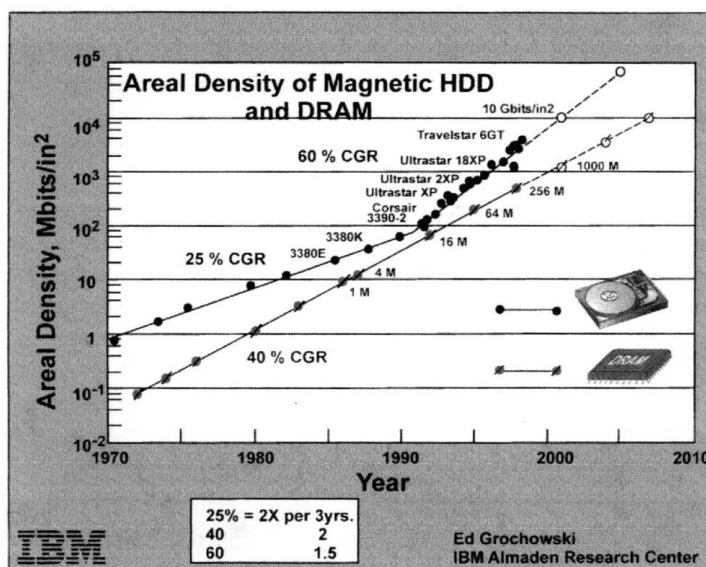


FIG. 15.2: Evolution de la densité d'enregistrement en fonction du temps. D'après Ed. Grochowski, IBM Almaden Research Center. Reprinted from J. Magn. Magn. Mater., 193, D.E. Spiliotis, Magnetic recording beyond the first 100 years, pp 29–35 (1999) (with permission from Elsevier Science).

magnétorésistance ou de jonctions tunnel ou encore holographiques.

Les actionneurs ou moteurs de taille submicronique font l'objet d'une recherche appliquée très active basée sur le phénomène de magnétostriction (variation dimensionnelle d'un matériau en fonction de son aimantation). Les applications potentielles sont nombreuses, en particulier en biologie du fait de la taille mais aussi à cause de la commande par un champ magnétique appliqué à distance.

15.4 Magnéto-optique en champ lointain

15.4.1 Configurations et caractéristiques des différents effets

Les effets magnéto-optiques désignent l'interaction entre une onde lumineuse et un milieu magnétique. Celle-ci se traduit par une modification d'intensité, de polarisation ou/et de phase de la lumière transmise ou réfléchie. On rencontre des effets magnéto-optiques avec les différents types de matériaux : dia, para, antiferro, ferri, et ferromagnétiques. Toutefois, l'attention se concentre plus du côté des dia, ferri et ferromagnétiques pour lesquels le champ des applications existantes et potentielles est plus important.

On choisira de classer les principaux effets selon que l'on s'intéresse à la lumière transmise ou la lumière réfléchie.

En transmission L'effet Faraday est un effet en lumière transmise correspondant à un vecteur propagation \mathbf{k} parallèle au vecteur aimantation \mathbf{M} . Pour une lumière incidente polarisée rectiligne, la polarisation de la lumière transmise est légèrement elliptique, d'ellipticité η_F , et avec le grand axe faisant l'angle Θ_F avec la direction de polarisation de la lumière incidente.

Les polarisations circulaires (g et d) sont des états propres auxquels correspondent des indices complexes N_g et N_d dont les parties réelles, n_g et n_d , ou indices de réfraction, sont différentes et donnent lieu au phénomène de biréfringence magnétique circulaire tandis que les parties imaginaires k_g et k_d , ou indices d'absorption, également différentes engendrent le dichroïsme magnétique circulaire. Le déphasage ϕ entre

lumières circulaires est tel que :

$$\phi = 2\pi(n_g - n_d) \frac{e}{\lambda_0} \quad (15.2)$$

où e est l'épaisseur de matériau traversée et λ_0 la longueur d'onde dans le vide. Il en résulte que :

$$\Theta_F = \pi(n_g - n_d) \frac{e}{\lambda_0} \quad (15.3)$$

L'ellipticité η_F est telle que :

$$\eta_F = -\tanh\left[\pi(k_g - k_d) \frac{e}{\lambda_0}\right] \quad (15.4)$$

L'effet Voigt, également en lumière transmise, est une *biréfringence magnétique rectiligne* telle que le vecteur \mathbf{k} est perpendiculaire à \mathbf{M} et que, en considérant, pour simplifier, un milieu optiquement isotrope, les modes propres sont rectilignes. Il s'agit d'un effet quadratique par rapport à \mathbf{M} (d'où l'appellation rectiligne plus appropriée que linéaire). Il se manifeste aussi un *dichroïsme magnétique rectiligne*.

En réflexion (fig. 15.3) L'effet Kerr magnéto-optique se manifeste sur la lumière réfléchie par une surface sur laquelle un vecteur aimantation peut être défini. Trois géométries fondamentales peuvent être distinguées :

Effet Kerr polaire : équivalent en réflexion de l'effet Faraday avec une incidence normale et un vecteur \mathbf{M} colinéaire à \mathbf{k} . Il se traduit, pour la lumière réfléchie, par l'angle de rotation Θ_K du plan de polarisation et par l'ellipticité η_K .

Effet Kerr longitudinal (appelé aussi parfois par les anglo-saxons *méridional*) : l'incidence est oblique et le vecteur \mathbf{M} est parallèle au plan d'incidence et à la surface de matériau considérée. Un vecteur champ électrique incident orienté parallèlement (\mathbf{E}_p) ou perpendiculairement (\mathbf{E}_s) au plan d'incidence subit une rotation, notée Θ_{Kp} ou Θ_{Ks} , associée à une légère ellipticité η_{Kp} ou η_{Ks} . Les modes propres sont des vibrations elliptiques.

Effet Kerr transverse (ou encore *équatorial*) : l'aimantation est perpendiculaire au plan d'incidence et le champ électrique incident est parallèle au plan d'incidence (\mathbf{E}_p). La lumière réfléchie est également rectiligne selon p et son intensité dépend de la direction de \mathbf{M} . A une inversion de \mathbf{M} correspond une variation de réflectivité ΔR_p . La quantité caractéristique généralement considérée est $\Delta R_p/R_p$.

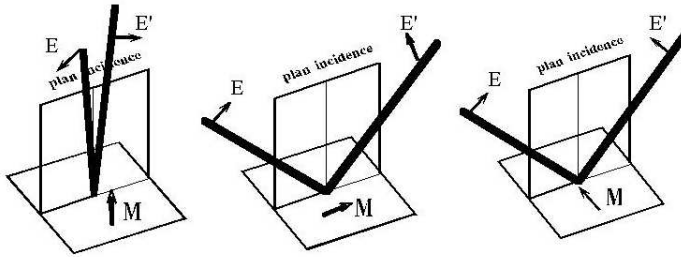


FIG. 15.3: Les configurations géométriques de l'effet Kerr : a) polaire, b) longitudinal, c) transverse.

15.4.2 Propagation des ondes dans un milieu ferromagnétique

Un milieu ferromagnétique est en général métallique et donc très absorbant. L'indice de réfraction est complexe ainsi donc que le vecteur propagation \mathbf{k} . Une onde plane incidente voit donc son amplitude diminuer au fur et à mesure qu'elle se propage dans le matériau. Si on considère un milieu absorbant isotrope, l'onde homogène dans un milieu incident non absorbant devient inhomogène car les plans équiamplitudes

ne sont plus perpendiculaires aux plans équiphasés. En effet, les premiers sont parallèles à l'interface tandis que les seconds sont perpendiculaires à la direction de propagation. On part des équations de Maxwell où l'on tient compte de la symétrie particulière des tenseurs de permittivité et de conductivité pour les milieux magnétiques tels que les termes non-diagonaux sont anti-symétriques. Ainsi, pour un milieu ferromagnétique isotrope mais porteur d'une aimantation \mathbf{M} quelconque, le tenseur de permittivité a la forme générale suivante :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & m_z Q \varepsilon_{12} & m_x Q \varepsilon_{13} \\ -m_z Q \varepsilon_{12} & \varepsilon_{11} & m_y Q \varepsilon_{23} \\ -m_x Q \varepsilon_{13} & -m_y Q \varepsilon_{23} & \varepsilon_{11} \end{bmatrix} \quad (15.5)$$

où $m_{x,y,z} = M_{x,y,z}/M$ est l'aimantation relative dans la direction considérée et Q un coefficient (complexe) de proportionnalité à l'aimantation (complexe) appelé *coefficient magnéto-optique*.

En fait, on considérera les configurations pures telles que \mathbf{M} est alignée sur une des directions du repère. Par exemple, si \mathbf{M} est selon z :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & jm_z Q \varepsilon_{11} & 0 \\ -jm_z Q \varepsilon_{11} & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{11} \end{bmatrix} \quad (15.6)$$

Une onde plane de forme :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp -j(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (15.7)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \exp -j(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (15.8)$$

L'élimination de \mathbf{H} dans les équations de Maxwell conduit à l'équation fondamentale de la magnéto-optique :

$$\boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E} = N^2 [\mathbf{E} - \mathbf{u}_k \cdot (\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_k)] \quad (15.9)$$

où N est l'indice complexe du milieu et $\mathbf{u}_k = (x, y, z)$ est le vecteur unitaire de \mathbf{k} . Cette équation peut aussi s'écrire :

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (15.10)$$

avec

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} - N^2(1 - x^2) & jm_z Q \varepsilon_{11} + N^2 xy & N^2 xz \\ -jm_z Q \varepsilon_{11} + N^2 yx & \varepsilon_{11} - N^2(1 - y^2) & N^2 yz \\ N^2 zx & N^2 zy & \varepsilon_{11} - N^2(1 - z^2) \end{bmatrix} \quad (15.11)$$

Ceci implique que le déterminant $\|\mathbf{S}\|$ soit nul. Il en résulte une équation bicarrée (en N) qui conduira aux indices et modes propres de propagation pour chaque configuration considérée. Par exemple, pour l'effet Faraday, $\mathbf{u}_k = (0, 0, 1)$ et l'équation bicarrée devient :

$$N^4 - 2\varepsilon_{11}N^2 + \varepsilon_{11}^2(1 - Q^2) = 0, \quad (15.12)$$

conduisant aux indices (notés plus haut N_g et N_d) :

$$N_+ = n_+ + j\kappa_+ = \sqrt{\varepsilon_{11}(1 + Q)} \quad N_- = n_- + j\kappa_- = \sqrt{\varepsilon_{11}(1 - Q)}, \quad (15.13)$$

et aux champs électriques modes propres :

$$\mathbf{E}_+ = (E_x, -jE_x, 0) \quad \mathbf{E}_- = (E_x, jE_x, 0). \quad (15.14)$$

On déduit les expressions des rotation et ellipticité mentionnées plus haut. La même démarche peut être appliquée à l'effet Voigt.

Les effets Kerr nécessitent des calculs plus lourds pour parvenir à l'expression des coefficients de Fresnel r_{ij} (où $i, j = p, s$) qui relient les composantes p et s du champ réfléchi à celles du champ incident. On consultera la littérature spécialisée pour plus de détail et, en particulier, pour trouver l'expression des coefficients de Fresnel [479–481].

La littérature relative à une approche théorique de la magnéto-optique en champ proche est relativement peu abondante. D. van Labeke, A. Vial et D. Barchiesi ont conduit une réflexion basée sur l'approche perturbative de la théorie de Rayleigh et appliquée à la distribution des champs au voisinage d'un réseau de diffraction recouvert d'une couche ferromagnétique précédemment étudiée en champ lointain [482–484].

V.A. Kosobukin [485] a analysé sur le plan théorique l'expérience de T.J. Silva & al. [278, 486] relative à l'effet Kerr longitudinal en polarisation s manifesté par un milieu ferromagnétique semi-infini en interaction avec une particule de métal non-magnétique en résonance plasmon.

P. Bertrand a présenté dans sa thèse [487] un élégant traitement en perturbation des effets manifestés par une structure multicouche en déterminant un vecteur « d'extraction » qui rend compte du rayonnement exercé dans les milieux extrêmes par une couche interne excitée à partir du rayonnement incident. Il détermine pour chaque couche le vecteur « d'extraction » qui convient et il a appliqué ce formalisme, dans la première approximation de Born, aux milieux faiblement anisotropes que sont les milieux magnétiques.

15.5 Quelques résultats associant champ proche optique et magnétisme

Les résultats expérimentaux démontrant un contraste fondé sur le couplage magnéto-optique ne sont pas légion. De plus, la plupart d'entre eux ont été obtenus sur les mêmes matériaux (grenats, multicouche *Co/Pt*). Néanmoins, ils ont le mérite de laisser envisager des possibilités futures. Nous présentons ci-dessous quelques résultats marquants mais la liste qui en est faite n'est pas exhaustive. Les expérimentateurs ont naturellement repris les démarches et résultats connus en champ lointain en prenant notamment des matériaux-tests tels que les grenats d'Yttrium-Fer ($Y_3Fe_5O_{12}$) où les atomes de fer occupent des sites, soit tétraédriques ($24Fe^{3+}$), soit octaédriques ($16Fe^{3+}$). Ils sont ferrimagnétiques à anisotropie perpendiculaire mais le couplage magnéto-optique révèle une contribution fortement majoritaire du sous-réseau de fer octaédrique. Un dopage, essentiellement au bismuth, conduit à un angle de rotation du plan de polarisation pouvant atteindre dans les meilleurs cas des milliers de degrés par centimètre.

E. Betzig & al [488], U. Hartmann [489], V.I. Safarov et le groupe de G. Lampel à l'Ecole Polytechnique [167], le groupe de P. Royer à l'Université de Technologie de Troyes [276], G. Eggers & al. [490], T. Lacoste & al [491] ont utilisé la configuration classique de l'effet Faraday où la lumière transmise est analysée et le contraste entre domaines magnétiques révélé par une extinction sélective. V.I. Safarov & al ont mis en évidence la modulation de phase optique correspondant à la distribution en domaines dans une configuration de microscope du type *PSTM*. Le dichroïsme attaché à l'effet Faraday a aussi été détecté pour réaliser l'imagerie [276].

Ces résultats ont le mérite de montrer différents aspects de la sensibilité de la microscopie optique en champ proche (polarisation, phase et amplitude). Toutefois, les grenats ferrimagnétiques, malgré les quelques applications industrielles qui tirent parti de leurs propriétés (isolateurs et capteurs de champ), ne présentent qu'un intérêt assez limité. Ils s'agit en effet de couches relativement épaisses (jusqu'à plusieurs micromètres) et, de ce fait, la lumière impliquée dans l'imagerie interagit avec un volume de matériau relativement important, ce qui réduit d'autant la résolution latérale.

La rotation Faraday a également été mise à profit en imagerie magnéto-optique en champ proche pour d'autres matériaux à anisotropie perpendiculaire et plus intéressants dans le domaine de l'enregistrement numérique comme les multicouches cobalt-platine [339, 492, 493]. Le dichroïsme associé à la rotation Faraday a donné lieu à des réalisations originales. L'équipe de Y. Chen (*L2M*, Bagneux, France), associée à celle de C. Chappert (*IEF*, Orsay, France), a visualisé les domaines magnétiques en éclairant des multicouches *Au/Co* en champ lointain avec de la lumière polarisée circulaire modulée alternativement gauche et droite et en détectant, dans le champ proche, la phase de la modulation dans la lumière transmise [494].

La détection utilisée par M. Prins & al de l'Université Catholique de Nimègue [495, 496], utilise la modulation de l'émission d'électrons émis par une pointe en *AsGa*. Celle-ci reçoit de la lumière circulaire

transmise par la couche ferromagnétique observée. Le dichroïsme circulaire affecte le facteur de transmission et une modulation du sens de rotation de la lumière incidente engendre la modulation du nombre des électrons générés par la pointe. Grâce à une tension de polarisation établie entre la pointe et la surface de l'échantillon, il s'établit un courant tunnel également modulé. Une inversion locale d'aimantation se traduit par une rotation de phase de π du signal tunnel.

Des plots magnétiques inscrits sur une multicouche de *Pt/Co* déposée sur un substrat de verre ont pu être visualisés par cette méthode. Les auteurs estiment qu'il est possible d'atteindre une résolution spatiale de 6 nanomètres.

Les plasmons de surface [497, 498] continuent de faire l'objet d'un grand intérêt dans la mesure où ils sont susceptibles d'augmenter le contraste magnéto-optique. Le montage classique consiste à créer le plasmon de surface par réflexion totale à la surface d'un prisme ou d'une lentille hémisphérique. Eggers & al. [490] ont associé une structure multicouche *Au/Co/Au* déposée sur verre sous *UHV* à la face plane d'une lentille cylindrique au moyen d'un liquide d'indice. La condition de création du plasmon a été recherchée en faisant varier continuellement l'angle d'incidence entre 35 et 55 degrés. La lumière résultant de l'interaction magnéto-optique a été détectée, d'une part sur la lumière transmise, d'autre part sur la lumière réfléchie, en frustrant la réflexion totale avec une pointe de fibre optique située dans le champ proche optique et associée à un photomultiplicateur.

L'analyse de la polarisation a montré des pics caractéristiques de la création d'un plasmon aussi bien, en lumière polarisée *p* que *s*. L'effet se traduit par une augmentation de l'angle de rotation Faraday ou Kerr par atténuation sélective d'une des composantes du champ électrique. Des résultats concordants ont été obtenus en simulation par N. Richard, A. Dereux et l'équipe de J.P. Goudonnet de l'Université de Dijon en collaboration avec une équipe de l'*IPCMS* de Strasbourg [498].

Les couches magnétiques, en général métalliques, sont toutefois rarement assez transparentes au rayonnement visible ou proche infra-rouge. C'est pourquoi les montages par réflexion présentent au moins autant d'intérêt que ceux par transmission.

Les matériaux ferro ou ferrimagnétiques étudiés se présentent en général sous forme de couches minces avec un état de surface compatible avec une microscopie de proximité.

Les échantillons à anisotropie magnétique perpendiculaire suscitent beaucoup d'intérêt à cause des potentialités dans le domaine de l'enregistrement à haute densité. Il s'agit en général de multicouches de métaux de transition (*Fe*, *Co*, *Ni*) alliés à des métaux nobles (*Pt*, *Au*, *Ag*, *Cu*, *Pd*, etc.). Les matériaux sous forme d'alliages terre rare-métal de transition, intéressants du point de vue magnétique et magnéto-optique, ont l'inconvénient d'être plus oxydables.

S. Schultz, T.J. Silva, D. Weller [278, 486], puis T.J. Silva et A.B. Kos [499] ont montré les possibilités de leur microscope sur des multicouches *Co/Pt* et, pour réaliser la sonde locale, ont utilisé la propriété de polarisation d'une particule d'argent d'environ 40 nm. Celle-ci est excitée à sa fréquence plasmon ($\lambda \sim 440$ nm) par les ondes évanescentes diffractées par la surface sous examen. La forte section efficace de la particule l'amène à rayonner vers l'ensemble modulateur-analyseur-détecteur. Des domaines d'environ 0,5 μm ont été ainsi visualisés.

En dehors des microscopes tirant parti de l'aspect « amplificateur » des plasmons, des dispositifs comparables à ceux utilisés en champ lointain ont été aménagés pour tenir compte des faibles flux lumineux mis en jeu. Une grande ouverture numérique a été obtenue pour l'optique de collection qui se présente sous la forme d'un miroir parabolique [490] ou elliptique [493] avec la sonde située à un foyer et le détecteur à l'autre avec analyseur et éventuellement modulateur intercalés sur le trajet des rayons. Bien qu'un revêtement métallique ne soit pas très favorable à la conservation de la qualité de la polarisation, un bon contraste magnéto-optique apparaît sur des images de domaines dans une multicouche de *MnBi/Al* et aussi de bits inscrits thermomagnétiquement sur une multicouche *Pt/Co* [488]. Sur des couches analogues, C. Durkan & al. [493] ont montré des images de bits de 0,5 μm et, en utilisant une modulation de la phase optique pour augmenter la sensibilité de détection de la direction de polarisation émergente, L. Aigouy & al [339] ont visualisé des domaines magnétiques en bande de largeur 200 nm environ.

La technologie actuelle d'écriture-lecture au moyen d'une tête solidaire d'un patin flottant au dessus d'un disque a été adaptée au champ proche par un groupe d'*IBM Research Division*, San José (fig. 15.4) [500].

Une lentille demi-boule, d'indice élevé, est posée sur le patin et éclairée en lumière convergente. Il y a, d'une part réflexion totale sur la face plane, donc génération d'ondes évanescentes dans le milieu extérieur

qui vont être diffractées par les singularités magnétiques du milieu, d'autre part une grande ouverture numérique de la lentille à cause de son indice élevé. L'ouverture numérique de l'ensemble lentille de collection-lentille hémisphérique peut atteindre une valeur élevée ($\approx 1,5$) très intéressante en matière de résolution latérale et d'intensité recueillie. On atteint ainsi une valeur d'ouverture numérique accessible en microscopie champ lointain seulement avec des objectifs à immersion: c'est la raison pour laquelle ce dispositif a été appelé Lentille à Immersion Solide (*SIL: Solid Immersion Lens*) [501]. Des bits de 150 nm environ ont pu être inscrits sur un support multicouche dont le matériau magnéto-optique est l'alliage amorphe *TbFeCo* à anisotropie perpendiculaire [502].

La recherche technologique sur ce type de solution est actuellement très active dans le domaine de l'enregistrement numérique. Dans tous les exemples qui viennent d'être cités l'aimantation est perpendiculaire

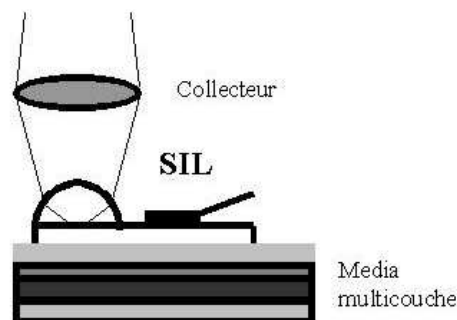


FIG. 15.4: Dispositif optique de la lentille à immersion solide (SIL).

à la surface. Or il semble opportun de remarquer que les media actuels sont majoritairement à aimantation planaire. Le développement de méthodes de caractérisation et d'observation en champ proche est donc digne d'intérêt même si les références bibliographiques sont rares.

Les effets magnéto-optiques en champ lointain susceptibles d'être mis en oeuvre sont, bien entendu, les effets Kerr longitudinal ou transverse.

Nous avons proposé un montage différentiel d'effet Kerr transverse [503] qui prend en compte la différence de réflectivité d'une surface ferromagnétique entre les deux sens de l'aimantation (perpendiculaire au plan d'incidence). Nous avons vérifié que cette différence mesurée d'ordinaire en champ lointain existait aussi en champ proche.

Le plan d'incidence contient la nanosource à l'extrémité d'une fibre optique et la direction moyenne des photodétecteurs. Par différence des signaux photoélectriques on élimine la partie constante (*non magnétique*) en ne conservant que la variation engendrée par l'inversion de \mathbf{M} . En notant $S_0 + \Delta S$ et $S_0 - \Delta S$ les photosignaux élémentaires correspondant à deux états d'aimantation opposés, le photosignal différentiel passe de $2\Delta S$ à $-2\Delta S$ lors de l'inversion d'aimantation. L'augmentation de contraste par rapport à une détection simple est très importante et permet une utilisation plus confortable de l'amplificateur à détection synchrone. Il a été ainsi possible de tracer des cycles d'hystérésis locaux et de visualiser le contraste magnéto-optique d'une couche de matériau doux (*FeSiAl* ou *Sendust*) dont on a inversé l'aimantation en cours de balayage (fig. 15.5).

15.6 Microscopies sensibles au magnétisme

Actuellement, les microscopies concurrentes ou complémentaires sont ou vont être :

- optiques en champ lointain adaptées à la mise en évidence des effets magnéto-optiques, Faraday et Kerr essentiellement (résolution $\approx 0,5 \mu\text{m}$),

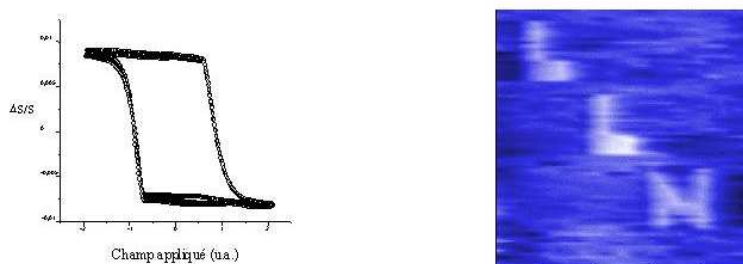


FIG. 15.5: Cycle d'hystérésis en champ proche d'un échantillon de FeSiAl (Sendust). Visualisation des inversions d'aimantation en cours de balayage.

- de force magnétique (*MFM*), où une pointe magnétique est placée dans le gradient de champ magnétique rayonné par la surface de l'échantillon (résolution $\approx 20\text{ nm}$),
- électronique à balayage à analyse de polarisation de spin (*SEMPA*), qui consiste à analyser la polarisation de spin des électrons secondaires (résolution de l'ordre de 10 nm),
- de Lorentz, où la déviation des électrons transmis par la couche magnétique (ultramince) dépend de l'aimantation locale (résolution $\geq 1\text{ nm}$),
- par holographie électronique, (résolution théorique $\approx 2\text{ nm}$),
- à μ sonde de Hall, sensible au champ rayonné (résolution dépendant de la miniaturisation de la sonde),
- à sonde μ SQUID, sensible au flux magnétique rayonné dans une boucle comprenant deux jonctions Josephson (résolution attendue de l'ordre de 100 nm),
- électronique à photoémission (*PEEM*), basée sur la sensibilité au dichroïsme magnétique circulaire et qui peut avoir l'avantage de la sélectivité chimique quand le rayonnement incident (i.e. synchrotron) couvre la bonne gamme d'énergie (résolution attendue \approx quelques dizaines de nanomètres),
- tunnel à résolution de spin (*SPSTM*), où le couple pointe magnétique (ou semiconductrice) - échantillon magnétique joue les rôles de polariseur-analyseur de polarisation de spin (résolution ultime: atomique [504]).

Certaines sont d'un usage courant tandis que d'autres en sont seulement au stade du développement (*SPSTM* et *PEEM* associée au rayonnement synchrotron). Les conditions d'utilisation et les résolutions acquises ou attendues diffèrent selon les méthodes. Aux microscopies faisant intervenir une interaction entre un pinceau d'électrons et la surface de l'échantillon correspond une profondeur de pénétration très faible et toute altération de la surface est facteur de dégradation. Dans la pratique, pour ces méthodes, le fonctionnement en ultra-vide, quasiment indispensable, constitue une contrainte lourde. A terme, la résolution devrait aller du micromètre (optique champ lointain) à l'Angström (*SPSTM*) en passant par les échelles nanométriques (*MFM*, *SEMPA*, *Lorentz*, *PEEM*) [505, 506].

15.7 Conclusion

La microscopie optique en champ proche est l'une des voies de caractérisation locale et d'imagerie susceptibles d'être utilisées en magnétisme parallèlement aux autres méthodes de microscopie existantes et déjà d'usage courant pour certaines d'entre elles (magnéto-optique en champ lointain, *MFM*, *SEMPA*).

Le rayonnement lumineux sonde, même en réflexion, un volume d'échantillon pouvant être considéré comme important par rapport aux méthodes *électroniques*. Des mesures locales peuvent ainsi être effectuées par microscopie optique en champ proche sur des surfaces dont l'état interdit totalement les méthodes alternatives. C'est le cas de surfaces légèrement oxydées ou encore protégées contre l'oxydation.

L'interaction magnéto-optique pointe-échantillon mériterait un approfondissement afin de déduire des configurations optimisées pour les différents cas de figure qui peuvent se présenter.

Sur le plan de la technologie relative à l'enregistrement numérique, le champ proche optique est toujours une voie prometteuse capable de conduire vers des grandes densités de stockage ($> 10\text{Gbits/in}^2$) sur des media réinscriptibles, en compétition avec d'autres technologies purement magnétiques (jonctions tunnel ou à valve de spins) ou optique (holographie, changement de phase).

Il apparaît que, malgré l'abondance des travaux au cours des années 90, l'application au magnétisme de la microscopie optique en champ proche a relativement peu progressé et qu'il reste donc un important domaine de recherche autant fondamentale qu'appliquée pour les prochaines années.

Chapitre 16

Lithographie optique en champ proche

Sommaire

16.1 Contexte, principe et motivations	295
16.2 Méthodes d'illumination locale en champ proche	297
16.3 Principales expériences et matériaux utilisés	299
16.3.1 Polymères photosensibles	299
16.3.2 Semiconducteurs passivés à l'hydrogène	306
16.3.3 Métaux	308
16.3.4 Cristaux organiques	310
16.3.5 Matériaux à changement de phase	311
16.3.6 Cristaux liquides	312
16.3.7 Matériaux photochromiques	313
16.3.8 Matériaux magnétiques et ferro-électriques	313
16.4 Conclusion	315

16.1 Contexte, principe et motivations

Un état de l'art, le plus exhaustif possible, de la Lithographie Optique en champ Proche est présenté dans cette partie. Cette technique est désignée par l'acronyme LOP, nous préciserons quels en sont les intérêts et objectifs.

Un des atouts majeurs des techniques de champ proche optique est la possibilité d'amorcer optiquement un processus physico-chimique à une échelle spatiale bien inférieure à la longueur d'onde λ de la lumière. La matière est ainsi modifiée localement de façon irréversible ou réversible. Les sondes SNOM (quelles qu'elles soient) sont ici utilisées en mode *illumination*. Rappelons quelle est la nature du champ en extrémité d'une sonde SNOM en mode illumination. Il a été vu dans la première partie de cet ouvrage que le champ électrique créé par diffraction par un objet de taille nanométrique (ici l'extrémité d'une pointe SNOM) est constitué d'ondes évanescentes associées aux hautes fréquences spatiales de la sonde et d'ondes progressives associées aux basses fréquences spatiales de la sonde.

Ce sont donc les ondes évanescentes qui sont représentatives du confinement de l'éclairage à une échelle $< \lambda$ puisque ce sont elles qui sont diffractées par les hautes fréquences spatiales de la pointe SNOM utilisée en mode illumination. C'est donc essentiellement l'interaction entre les ondes évanescentes (issues de la sonde) et la matière qui nous intéresse ici. Cette interaction donne naissance, entre autres, à des ondes progressives (homogènes) qui sont détectées en champ lointain afin de caractériser l'échantillon dans le cas d'une imagerie SNOM.

Les ondes évanescentes ont été utilisées par de nombreuses équipes pour modifier optiquement la matière à l'échelle nanométrique. C'est ce domaine d'utilisation que nous appelons « lithographie optique en champ ». Remarquons que le concept d'utilisation énergétique d'une onde évanescente pour l'excitation de la matière n'est pas nouveau : dans une configuration de réflexion totale atténuée (ATR¹), une onde

1. de l'anglais *attenuated total reflection*.

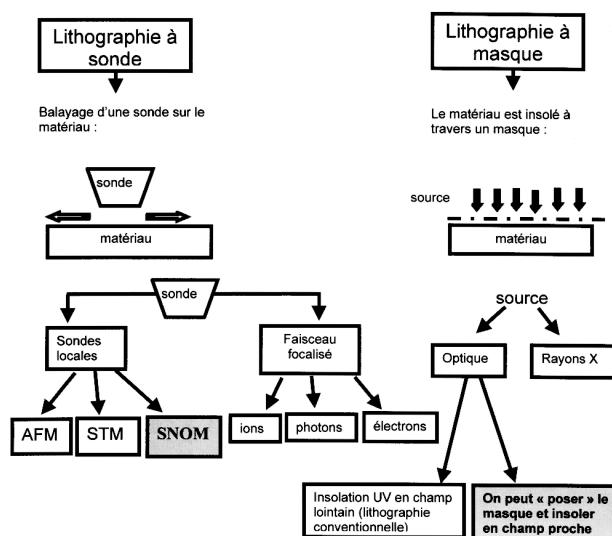


FIG. 16.1: Les différentes lithographies

évanescence peut être absorbée par un film métallique dont les électrons entrent alors collectivement en résonance [204].

Nous verrons que l'intérêt de la modification locale de la matière par les techniques de **SNOM** est beaucoup plus étendu que la « simple » mise en œuvre d'une lithographie haute résolution. Plus précisément, nous verrons à travers de nombreux exemples que trois motivations animent cette approche :

1. « enregistrer » sur un matériau l'intensité en champ proche afin de la caractériser et tester la pointe **SNOM**,
2. étudier l'interaction locale lumière-matière en vue d'une meilleure connaissance du matériau à l'échelle moléculaire,
3. utiliser une source optique (longueur d'onde λ) pour fabriquer des motifs de tailles $< \lambda$ (lithographie haute résolution, stockage optique des données,...).

La corrélation de ces trois objectifs n'a rien de surprenant : le troisième point ne pourra aboutir sans la maîtrise des deux premiers.

Cette troisième motivation entre dans le contexte de la microélectronique et de la course au stockage des données à haute densité.

La figure 16.1 présente les principales familles de lithographies utilisées de nos jours. Les lithographies optiques en champ proche (représentées en gris) ont leur place dans cette classification. L'objectif général est d'écrire un motif donné sur un matériau sensible à la source utilisée. Deux grandes familles de lithographie sont identifiées : les lithographies à masque et les lithographies à sonde.

- Dans le premier cas, une onde électromagnétique (*UV* ou *X*) éclaire le matériau à travers un masque (de phase ou d'amplitude) représentant le motif à écrire. L'image du masque peut être « projetée » via une optique sur la surface du matériau (lithographie en champ lointain) ou le masque peut être directement en contact avec le matériau. Dans ce dernier cas, une lithographie en champ proche est possible.

- Dans le deuxième cas, une sonde est balayée au dessus du matériau sur lequel le motif est écrit point par point. La sonde peut être distante et électromagnétique (faisceau focalisé optique, d'ions ou d'électrons) ou proche et matérielle (sondes AFM, STM, SNOM). Une description des lithographies AFM et STM est disponible dans plusieurs publications (par exemple cf. réf. [507]).

La lithographie optique en champ lointain à masque est sans nul doute la technique la plus utilisée à l'échelle industrielle dans des domaines aussi importants que variés tels que la microélectronique et la micro-optique [508]. Sa technologie est optimisée et beaucoup plus légère et économique que celle des lithographies utilisant par exemple une source X ou d'ions. Les photorésines, sensibles en général aux raies de la lampe à mercure ($\lambda = 436, 405, 365 \text{ nm}$), sont bien connues et optimisées depuis de nombreuses années. Il en existe d'ailleurs une multitude de familles destinées à des applications spécifiques. La limite principale de la lithographie optique est, en pratique et en théorie, sa résolution qui est, au mieux, de l'ordre de la demi-longueur d'onde de la lumière utilisée. Cette résolution est aujourd'hui d'environ 150 nm avec des sources dans le proche UV. Une tendance actuelle pour améliorer la résolution est le développement d'une lithographie dans l'extrême UV : on espère atteindre dans quelques années une résolution de 50 nm avec des longueurs d'onde de plus en plus faibles, sans pour autant atteindre les domaines X ou électroniques. Cependant, même en restant dans le domaine de l'optique, la diminution de la longueur d'onde impose le développement long et coûteux de nouvelles technologies : nouvelles sources, nouvelles optiques, nouvelles résines photosensibles,... La lithographie optique en champ proche (LOP) propose une alternative élégante à l'amélioration de la résolution de la lithographie optique. L'intérêt de la LOP par rapport à l'ensemble des lithographies présentées Fig. 16.1 est de « rester optique » (avec les avantages cités plus haut que cela implique) sans pour autant être limitée par la longueur d'onde λ de la lumière. En effet, comme nous l'avons vu par exemple dans le chapitre 1, le confinement spatial des interactions lumière/matière n'est, en champ proche, pas régi par λ mais bien par les dimensions et distances caractéristiques de ces interactions (taille de la sonde, distance sonde-matière). Le paragraphe suivant rappelle et précise les différentes façons d'éclairer la matière en champ proche.

16.2 Méthodes d'illumination locale en champ proche

Les techniques de LOP utilisent des configurations SNOM en mode *illumination*.

Six configurations ont été utilisées pour éclairer localement la matière, elles sont représentées sur la figure 16.2. Le lecteur est invité à consulter cette figure lorsque sera évoquée l'utilisation de ces techniques pour la LOP.

Les configurations *a)* et *b)* ont été largement décrites dans le chapitre 7. La configuration *c)* intéresse de plus en plus la communauté de l'optique de champ proche. Il a été montré théoriquement [47, 509] et vérifié expérimentalement [49, 510] que l'extrémité d'une pointe métallique éclairée par un faisceau laser pouvait jouer le rôle d'une source lumineuse locale d'intensité très importante. Cette « exaltation » locale correspond à une singularité électromagnétique associée à une forte densité de charges. Il s'agit en fait du fameux « pouvoir des pointes » [511] appliqué au domaine de l'optique. La configuration *d)* consiste à plaquer le masque contre le matériau photosensible afin que celui-ci soit dans le champ proche du masque (distance $< \lambda$), condition indispensable pour que le matériau soit sensible à des variations spatiales nanométriques du champ transmis fidèlement à travers le masque. Dans la configuration *e)*, une onde évanescente « de Fresnel » est créée dans le matériau par réflexion totale dans un prisme d'indice supérieur à celui du matériau. Le confinement nanométrique du champ n'est assuré ici que perpendiculairement à la surface du prisme. La configuration *f)* associe habilement la haute résolution latérale des objectifs à immersion avec la profondeur de champ nanométrique des sondes SNOM. Rappelons que la résolution R de la microscopie optique « conventionnelle » est donnée par l'expression suivante :

$$R \sim \frac{\lambda}{2O.N} \quad (16.1)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière et $O.N$ l'ouverture numérique de l'objectif de microscope utilisé. $O.N$ est donnée par :

$$O.N = n \sin \theta \quad (16.2)$$

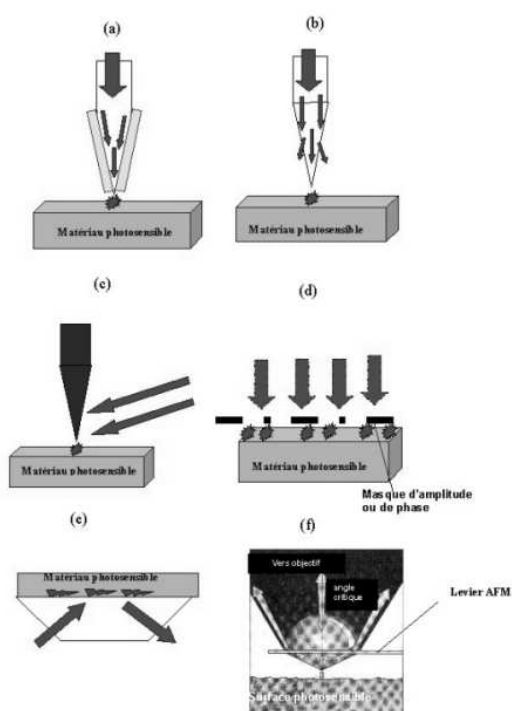


FIG. 16.2: Rappel des différentes techniques d'éclairage en champ proche. Éclairage à l'aide a) d'une sonde SNOM fibrée à ouverture (métallisée), b) d'une sonde SNOM fibrée sans ouverture (non métallisée), c) d'une sonde SNOM métallique sans ouverture, d) d'un masque en contact, e) d'un prisme à réflexion totale, f) d'une lentille solide à immersion (SIL).

où n est l'indice de réfraction du milieu objet et θ le demi angle d'ouverture de l'objectif. L'équation (16.2) nous indique que l'on peut améliorer la résolution en augmentant la valeur de n . C'est le principe de fonctionnement des objectifs à immersion dont l'extrémité est, avec l'échantillon, plongée dans un liquide d'indice supérieur à l'unité. C'est également le principe des SIL² : en insérant, entre l'échantillon et l'onde lumineuse incidente, un milieu d'indice élevé, on peut améliorer la résolution de l'objectif qui éclaire la SIL. Le matériau dans lequel sont fabriquées les SIL est un verre d'indice 2,2 permettant une résolution de $\lambda/4$. La SIL peut être considérée comme une sonde SNOM car la majorité des rayons sont positionnés au delà de l'angle critique de la réfraction verre/air au niveau du deuxième dioptré (en contact avec le matériau). La SIL génère donc un champ essentiellement évanescent qui ne peut interagir qu'en champ proche avec l'échantillon. Ainsi, la configuration *f*) est similaire à la configuration *e*) avec, en plus, une optimisation « champ lointain » de la résolution latérale. En outre, comme le montre la figure 16.2 *f*), la SIL peut facilement s'intégrer à un levier AFM, ce qui permet le contrôle aisé de son approche et de la distance qui la sépare de la surface photosensible.

16.3 Principales expériences et matériaux utilisés

Nous verrons qu'en LOP la problématique réside autant dans la connaissance du champ qui initie les réactions physico-chimiques que dans l'identification de ces dernières et qu'une large gamme de matériaux a été utilisée (sûrement plus large que celle utilisée en lithographie optique en champ lointain).

Les expériences présentées seront classées par type de matériau. Pour chaque expérience, nous décrivons et précisons :

- le matériau utilisé et le mécanisme physico-chimique de lithographie (mécanisme proposé par les auteurs),
- la configuration expérimentale utilisée pour modifier localement le matériau et caractériser le résultat,
- les principaux résultats et observations,
- les références bibliographiques correspondantes qui permettront au lecteur d'approfondir l'étude d'une expérience particulière.

16.3.1 Polymères photosensibles

Les polymères photosensibles sont couramment utilisés en lithographie optique conventionnelle, ils ont donc été tout naturellement largement utilisés en LOP. On peut classer les résines photosensibles en deux familles [507] schématisées sur la figure 16.3 :

Les résines positives Un polymère subit sous l'action de la lumière des réactions chimiques entraînant la dégradation du matériau (brisure de liaisons chimiques amorcée optiquement : photolyse) : les zones exposées voient leur poids moléculaire affaibli et sont solubles sous l'action de solvants appropriés (développement) qui restent sans effet sur les zones non-exposées. Les résines positives sont les plus utilisées par la lithographie UV conventionnelle.

Les résines négatives Dans ce cas là, des liaisons chimiques se créent après absorption d'énergie lumineuse entraînant une réticulation et une augmentation du poids moléculaire des zones insolées. Ces dernières deviennent insensibles (insoluble) au solvant de la résine initiale (non insolée). Il y a deux types de résines négatives : les formulations liquides polymérisables et les polymères linéaires. Dans le premier cas, des chaînes polymères se créent à partir d'un monomère dissous dans une formulation liquide. Dans le deuxième cas, on part d'un polymère de densité faible (simples liaisons linéaires) et on initie, par éclairage optique, la formation de liaisons plus complexes (liaisons croisées,...).

Du fait de la structure chimique de ces matériaux, ces réactions ont en général lieu après exposition dans l'UV proche ou lointain et le bleu. Souvent, les résines ont été développées pour réagir dans ce domaine

2. de l'anglais : Solid Immersion Lens.

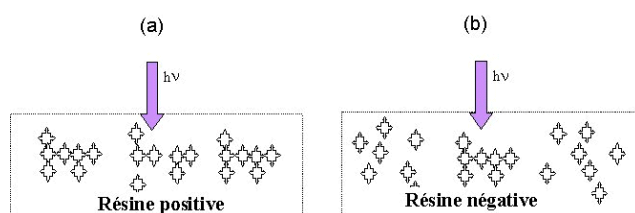


FIG. 16.3: Les deux familles de résines photosensibles : a) résine positive, b) résine négative.

spectral où la résolution optique standard peut atteindre 150 nm . Remarquons que ce type de matériaux photosensibles est souvent désigné dans la littérature par le terme « photoresist ». Cette appellation a pour origine la nature du traitement réservé au motif polymère photo-fabriquée. En effet, dans le domaine par exemple de la microélectronique, l'obtention des motifs en polymère déposés sur un substrat de silicium n'est pas une fin en soi. Ce n'est qu'une étape intermédiaire qui est généralement suivie d'une opération de « transfert » [507] du motif sur silicium afin d'obtenir le composant final. Il y a différentes techniques de transfert, la principale consiste à graver le silicium (à l'aide d'un solvant ou d'un jet de plasma). Les zones insensibles à cette gravure sont celles qui sont protégées par le polymère qui *résiste* à cette opération, d'où le terme de « photoresist ». Le composant final est obtenu en retirant tout le polymère déposé sur le silicium. Ainsi, par exemple, une résine négative déposée sur un wafer de silicium qui a été éclairée par un segment lumineux permet d'obtenir, après développement et transfert, un segment de silicium en relief. Dans le cas d'une résine positive, on obtiendrait un sillon.

16.3.1.1 Utilisation de résines positives en LOP

16.3.1.1.1 Résines « standards » Ces résines, dites « novolac » (du nom du principal polymère principal les constituant) sont les plus utilisées par la lithographie optique; elles ont été couramment testées en LOP du fait de leur sensibilité à la lumière visible et proche UV et de leur grande disponibilité dans le commerce. La méthode de préparation des échantillons et leur utilisation ont été bien définies en lithographie standard : le matériau est dissous dans du trichloroéthane (par exemple), déposé sur un substrat (silice ou silicium) et étalé par spin-coating ; il est ensuite chauffé pour évaporer le solvant. On obtient ainsi des fines couches ($< 100\text{ nm}$) photosensibles prêtes pour utilisation. Après la photolyse consécutive à l'exposition en champ proche, l'échantillon est dit « latent ». Il subit alors un développement à la suite duquel les zones insolées forment des creux qui sont facilement observables par diverses techniques telles que l'AFM. Ce type de résine a été utilisé en LOP par plusieurs équipes. G. Kraush & al. [512], ainsi que A. Naber & al. [513] l'ont éclairée à travers une sonde SNOM fibrée métallisée ou non. La distance sonde/échantillon est contrôlée par une technique de « shear-force » (cf. Chapitres 7 et 10 de cet ouvrage) et la source utilisée est un laser à Argon ($\lambda = 454\text{ nm}$) couplé à un modulateur photo-acoustique utilisé pour contrôler le temps d'exposition. Après développement, l'échantillon est caractérisé par AFM, jugé plus efficace que le « shear-force » pour ce type d'échantillon.

J. Rogers & al. [514], ainsi que J. Aizenberg & al. [515] ont utilisé un masque de phase en contact avec la résine (cf. Fig. 16.2 d) et éclairé par une lampe à mercure ($\lambda = 365, 405, 436\text{ nm}$). L'exposition a lieu pendant quelques secondes à travers le masque. Après le développement, l'échantillon est métallisé et imagé par microscopie électronique. Le principe du masque de phase est schématisé sur la figure 16.4. Le masque induit un déphasage de π au niveau des parties les plus épaisses du masque. Cette sur-épaisseur a été ajustée à environ 500 nm pour que *juste en sortie* de masque (c'est à dire dans le champ proche du masque) il y ait un déphasage de π entre les ondes issues de la sur-épaisseur et celles qui n'en sont pas issues. Ce déphasage, lié à une différence de chemin optique, est le déphasage « moyen » pour les longueurs d'onde utilisées. Juste au bord du relief, il y a interférence destructive entre les deux types de champ déphasés de π l'un par rapport à l'autre; l'intensité s'annule alors au niveau des bords. Le contraste et le confinement spatial de cette interférence destructive ne sont notables qu'en champ proche : si l'on

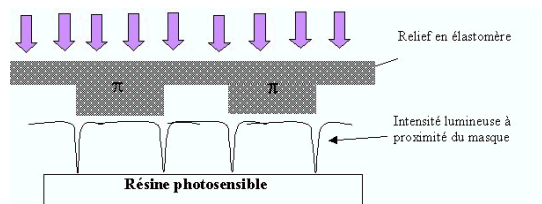


FIG. 16.4: Masque de phase utilisé pour un éclairage en champ proche d'une résine positive.

éloigne le masque, les ondelettes de Huygens, créées à sa surface, se propagent avant d'atteindre la résine, moyennant ainsi les phases en un point de la surface photosensible.

L. Ghislain & al. [516] ont éclairé une résine positive à travers une SIL à l'aide d'un faisceau focalisé issu d'un laser Helium Cadmium ($\lambda = 442 \text{ nm}$). Après développement, le résultat est caractérisé par un AFM commercial.

La figure 16.5 présente un ensemble de résultats significatifs de LOP sur les résines positives. Rappelons que, sur ces images, les creux correspondent aux zones éclairées en champ proche.

G. Kraush & al. ont réussi à photo-fabriquer des motifs constitués de points élémentaires (« trous ») de 90 nm de diamètre avec une fibre métallisée (cf. fig 16.5 a) et 200 nm avec une fibre non métallisée. Notons que la « résolution » LOP observée et annoncée dépend ici de trois phénomènes : le confinement du champ créé par la sonde SNOM, la réponse spatiale du matériau (dépendant de ce dernier et des processus mis en jeu) et la résolution du système imageur ; il en sera de même pour toutes les résolutions LOP qui seront rapportées dans ce cours. Les résultats de G. Kraush & al. confirment que la résolution permise par une sonde fibrée métallisée est nettement meilleure que celle obtenue en utilisant une sonde non métallisée [373]. Naber & al. confirment les résultats de Kraush & al. en fabriquant des lignes de 80 à 150 nm de large avec des sondes fibrées métallisées.

Dans le cas de l'utilisation des fibres métallisées, contrairement à S. Davy & al. (cf. §suivant), G. Kraush & al. font remarquer qu'ils n'ont jamais pu observer de motifs correspondant à une exaltation de lumière (prévue par de nombreux calculs théoriques, cf. par exemple [517]) au niveau de la couronne métallique entourant l'ouverture. Ceci peut s'expliquer par leurs conditions expérimentales qui ne permettaient pas, en extrémité de fibre, l'apparition de composantes du champ perpendiculaires à la surface du métal, nécessaires à l'apparition de ce phénomène. Ainsi, seule une répartition spatiale d'intensité de type gaussien a été mise en évidence en sortie de sonde par les expériences LOP de G. Kraush & al.

J. Rogers & al., ainsi que J. Aizenberg & al., ont réussi à photo-former des lignes polymères de largeur $< 100 \text{ nm}$ (en contraste lumineux sur la figure 16.5 b). Rappelons que, la résine étant positive, les fines bandes de polymère observées sur la Fig. 16.5 b, obtenues après développement, correspondent aux zones d'interférences destructives induites par le masque lors de l'exposition.

La figure 16.5 c montre un exemple de résultat de LOP utilisant une SIL (L. Ghislain & al.) Ces motifs de 190 nm de large ont été écrits avec une vitesse de 1 cm/s sans aucun risque d'endommagement de la sonde (cf. la géométrie compacte et solide présentée figure 16.2 f). Ces résultats démontrent le potentiel industriel de ce procédé, malgré sa résolution latérale « type champ lointain » qui n'est d'ailleurs pas si éloignée des résolutions « type champ proche » rapportées dans ce document.

16.3.1.1.2 PMMA avec greffage DRI Le PMMA (Poly Methyl MethAcrylate) [507] est une résine organique positive très utilisée en lithographie X et électronique essentiellement du fait de son importante résolution ($< 10 \text{ nm}$). Initialement insensible à la lumière visible, son utilisation en LOP a nécessité le rajout d'un chromophore³ le DRI⁴ greffé au PMMA, rendant la résine sensible à des longueurs d'onde comprises entre 400 et 600 nm . Le composé ainsi obtenu, le PMMA-DRI, fait l'objet de diverses recherches en laboratoire car il pourrait être utilisé en optique guidée et en optique non-linéaire. En fait, dans le cas d'une

3. chromo=couleur, phore=porteur.

4. dispersed red one.

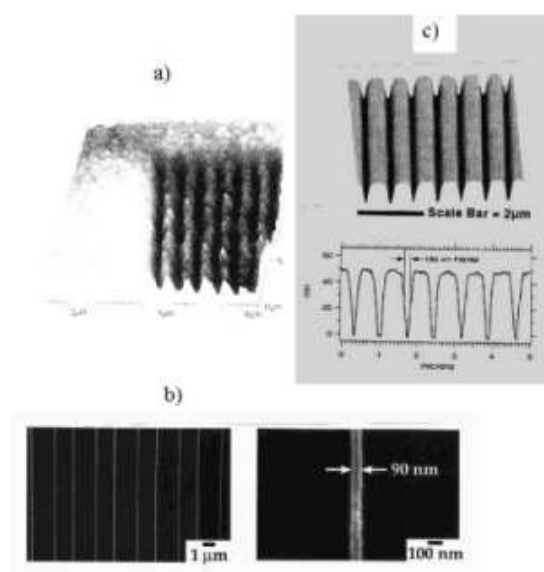


FIG. 16.5: Résultats de lithographie optique en champ proche sur résines photosensibles positives. a) Eclairage LOP réalisé par une sonde fibrée métallisée : image AFM ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) du résultat ; b) exposition faite à travers un masque de phase : images MEB du résultat, l'image de droite est un zoom de l'image de gauche ; c) éclairage à travers une SIL : image AFM du résultat.

expérience LOP, le *PMMA* n'a que le rôle de matrice pour le *DRI* dont les propriétés physico-chimiques sont seules responsables des contrastes observés à la suite d'une exposition en champ proche. Après greffage, la molécule de chromophore est reliée au *PMMA* par une de ses extrémités. Après absorption de lumière, la seconde extrémité de la molécule de *DRI* se lie au *PMMA* entraînant une réticulation et une rétraction du polymère : la lumière crée un creux dans le polymère de profondeur proportionnelle à l'intensité reçue. Pour des champs d'intensité importante, on dépasse ce domaine linéaire et il y a gonflement de la matière au lieu d'une contraction. Ce phénomène n'est pas encore vraiment interprété, il pourrait être lié soit à une fusion du polymère suivie d'une réorientation des molécules, soit à l'apparition de bulles créées dans le polymère par les réactions chimiques, soit, enfin, à des forces optiques soulevant la matière. Les processus physico-chimiques de l'interaction lumière – *PMMA-DRI* décrits ci-dessus ne sont que des hypothèses proposées par les équipes qui ont utilisé ce composé pour la LOP. Même si de nombreux points d'interrogations subsistent, nous percevons ici un intérêt majeur de la LOP : *faire de la photochimie à l'échelle nanométrique* initiant raisonnements et questions permettant d'avancer dans la compréhension des propriétés physico-chimiques de la matière.

Le *PMMA-DRI* a été utilisé en LOP essentiellement par S. Davy & al. [518] puis par S. Bozhovoly & al. [519]. Les auteurs ont éclairé le polymère à travers une sonde SNOM fibrée (métallisée ou non) avec des impulsions lumineuses ($\lambda = 543 \text{ nm}$) de quelques millisecondes. Le contrôle de la distance sonde/échantillon est assuré par un asservissement « shear force » et la caractérisation du résultat se fait *in situ* à l'aide de la même technique. Notons qu'aucun développement n'est ici nécessaire.

La figure 16.6 présente un exemple d'images obtenues par S. Davy & al. sur *PMMA-DRI*. Ces expériences ont abouti à deux types de résultats :

1. Par « photographie en champ proche » sur le composé, S. Davy & al. ont vérifié deux phénomènes SNOM d'importance :
 - pour les pointes non métallisées, malgré la fuite de lumière sur les côtés de la pointe qui induisent un éclairage micronique il y a un contraste optique plus confiné ($\sim 200 \text{ nm}$) au niveau de la pointe ;
 - lorsque la pointe est métallisée, le confinement est plus efficace et le champ peut être confiné au bord de l'écran métallique et non au centre de l'ouverture. Les figures 16.6 *a* et 16.6 *b* nous montrent les deux cas rencontrés avec deux pointes métallisées différentes. Sur la figure 16.6 *a* nous voyons clairement l'anneau qui correspondrait à l'exaltation de champ au niveau de la couronne métallique. Sur cette figure sont mis en évidence les deux régimes d'interaction du matériau avec la lumière : au centre l'intensité était modeste, le matériau était donc dans son régime linéaire (on observe un creux dû à la réticulation et à la rétraction du polymère). Sur les bords du motifs, il y a eu, au contraire, gonflement du polymère en présence d'une intensité très importante. Il est fort probable que dans le cas de la fig. 16.6 *a*, le champ en sortie de sonde était essentiellement polarisé circulairement de façon à ce qu'une composante de celui-ci soit perpendiculaire à la surface métallique, condition d'apparition de cet effet. Ceci n'était pas le cas dans la figure 16.6 *b* : l'intensité est confinée au centre et le régime est non linéaire partout. D'un point de vue interprétation des résultats, nous voyons ici un excellent exemple de coexistence des influences des effets SNOM et des processus physico-chimiques liés au matériau.
2. S. Davy & al. ont réussi à mettre en œuvre une lithographie optique de résolution $\sim 100 \text{ nm}$ (fig. 16.6*c*). Sur cette image, nous pouvons voir le mot SNOM photogravé dans le même régime que pour la fig. 16.6 *b*.

16.3.1.2 Utilisation de résines négatives en LOP

Rappelons qu'il y a deux types de résines négatives : les formulations photo polymérisables et les polymères linéaires de faible densité. Ces derniers ont été utilisés par I. Smolyaninov *et al.* [520] qui ont conduit à une résolution LOP de 100 nm (à $\lambda = 248 \text{ nm}$) à l'aide de sondes fibrées non métallisées. Le résultat est caractérisé à l'aide d'un AFM commercial après développement.

Dans le cas où le développement n'est pas réalisé, ils observent d'intéressants contrastes AFM sur les images latentes ce qui leur permet de faire un pas supplémentaire dans la compréhension du phénomène de

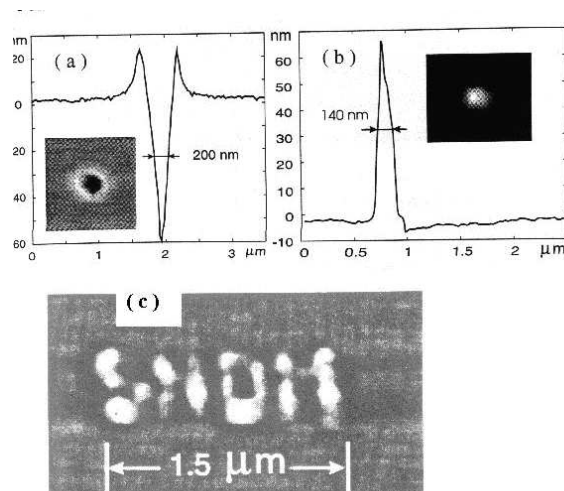


FIG. 16.6: Images « shear-force » de résultats d'expériences LOP avec sonde fibrée métallisée sur PMMA-DR1. a) mise en évidence de l'exaltation de champ au niveau de la métallisation, b) mise en évidence d'un confinement de champ au centre de l'ouverture ; c) mot « SNOM » photographé en champ proche.

réticulation et du principe du développement. Les formulations photopolymérisables, quand à elles, ont été utilisées en LOP par trois équipes. Les paragraphes qui suivent décrivent ces expériences.

Formulation photopolymérisable (à radicaux libres) La formulation utilisée en LOP a été synthétisée par l'équipe de Photochimie de l'École Nationale Supérieure de Mulhouse. Elle contient des photoinitiateurs (éosine + MDEA⁵) et un monomère (PETIA⁶). Les photoinitiateurs absorbent la lumière incidente (lumière verte) et créent les radicaux libres avec lesquels le monomère réagit pour former les chaînes polymères. C'est l'éosine, dont le spectre d'absorption a un pic à 530 nm qui permet d'utiliser la lumière verte pour initier la réaction. Le principe simplifié du processus de polymérisation à radicaux libres est présenté figure 16.7. Lorsque l'éosine absorbe des photons, elle est portée dans un état triplet et interagit avec l'amine (MDEA) pour former des radicaux libres. Ces derniers, en réagissant avec le monomère amorcent le phénomène de polymérisation. Notons que l'oxygène est susceptible d'intervenir dans les étapes du processus de polymérisation. L'oxygène peut soit réagir avec les états excités des molécules, provoquant ainsi leur désactivation empêchant la formation de radicaux libres, soit s'additionner à une espèce radicalaire pour donner naissance à un autre radical non réactif vis-à-vis des espèces polymérisables. Les réactions avec l'oxygène rentrent donc en compétition avec la polymérisation, ce qui a pour effet d'élever le niveau de seuil de polymérisation. Cet effet est particulièrement prononcé dans le cas des couches exposées à l'air libre.

Après exposition, le matériau non polymérisé peut être évacué par un rinçage au méthanol, cette étape est équivalente à l'opération de développement réalisée sur les résines standard.

Précisons que le couple photoinitiateur éosine-MDEA peut être remplacé par du DMPA⁷ qui est un photoinitiateur pour le proche UV.

Cette formulation a été éclairée en champ proche de trois façons différentes. C. Ecoffet & al. [521,522] ont utilisé une couche de formulation (d'indice de réfraction ≈ 1.5) de plusieurs microns d'épaisseur dépo-

5. *N*-methyl diethanolamine.

6. pentaerythritoltriacylate.

7. dimethoxyphenyl-acetophenone.

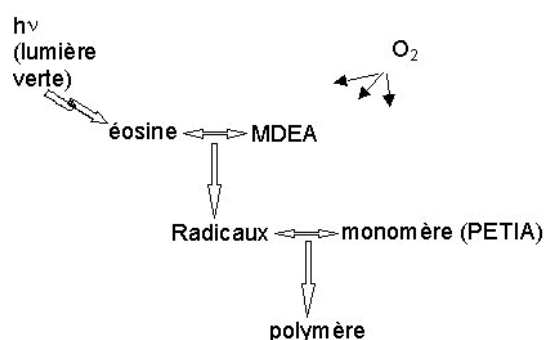


FIG. 16.7: Principe simplifié de la photo-polymérisation à radicaux libres.

sée sur une lame de verre haut indice (indice ≈ 1.62) posé sur un prisme haut indice (indice ~ 1.62) éclairé en réflexion totale (configuration *e* de la figure 16.2) par le faisceau d'un laser à Argon ($\lambda = 514 \text{ nm}$). En jouant sur le seuil de polymérisation, l'intensité incidente et le temps d'exposition, on peut polymériser des couches nanométriques dont l'épaisseur correspond à peu près à la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans la formulation. Cette épaisseur peut varier entre quelques nanomètres et quelques microns. Ici, l'onde évanescente absorbée par les molécules d'éosine n'est confinée que dans une direction perpendiculaire à la surface du prisme. Le monomère restant est évacué par un rinçage au méthanol et le résultat est caractérisé par microscopie optique interférométrique qui permet, malgré une résolution latérale limitée par la diffraction, une résolution longitudinale nanométrique [523].

Y. Chen & *al.* [524] ont éclairé une couche de la même formulation à travers un masque d'amplitude métallique (en tungstène ou chrome) directement posé sur la couche. Après exposition à travers le masque (dans le vert ou le proche UV selon le photoinitiateur) ce dernier est retiré et le monomère restant est évacué par un rinçage au méthanol. Le résultat est caractérisé par microscopie électronique à balayage après métallisation.

G. Wurtz & *al.* [270] ont utilisé une pointe métallique (*W*) éclairée par un faisceau laser ($\lambda = 542 \text{ nm}$) polarisé rectilignement principalement selon l'axe de la pointe. La pointe est à quelques nanomètres d'une fine couche de formulation photopolymérisable. L'intensité du faisceau incident et le temps d'exposition sont tels que le seuil de polymérisation n'est pas atteint par la globalité du faisceau. Seule l'exaltation locale de bout de pointe (cf. fig. 16.2 *c*) permet de passer au dessus du seuil et d'initier la polymérisation avec une résolution spatiale $< \lambda$. Le contrôle de la distance sonde-formulation et la caractérisation du résultat se fait en AFM (mode tapping), *in situ* et sans rinçage, en utilisant la même pointe.

La figure 16.8 montre un exemple de résultats LOP sur formulation photopolymérisable. C. Ecoffet & *al.* ont réussi à fabriquer des couches polymères d'épaisseur comprise dans l'intervalle $[5 - 1000 \text{ nm}]$, et plus généralement des objets 2D (très minces) en utilisant un masque dont l'image est formée à la surface du prisme. Cette méthode se présente donc comme très efficace pour photo-fabriquer des composants de l'optique planaire (réseaux, lentilles de Fresnel, etc.) La même équipe a mis en œuvre avec succès une stéréolithographie en champ proche. Cette technique repose sur la formation d'un objet polymère couche par couche (d'épaisseur $< 1 \text{ micron}$) en diminuant pas à pas le diamètre du diaphragme délimitant le faisceau incident sur le prisme. La fig. 16.8 *a* montre un résultat surprenant : une « pièce montée » en polymère et de hauteur submicronique a été fabriquée par stéréolithographie en champ proche.

G. Wurtz & *al.* ont réussi à polymériser par *effet de pointe optique* des zones de 70 nm de diamètre (cf. Fig. 16.8 *b*). Ils ont également fait une observation intéressante confirmant les résultats théoriques des références [47, 49] : cette polymérisation locale n'était possible que lorsque le champ électrique du faisceau incident était essentiellement parallèle à l'axe de la pointe.

Y. Chen & *al.*, quant à eux, ont réalisé avec succès des répliques polymères de masques métalliques avec une résolution de 70 nm . Ces résultats ont permis de confirmer la haute résolution spatiale associée au

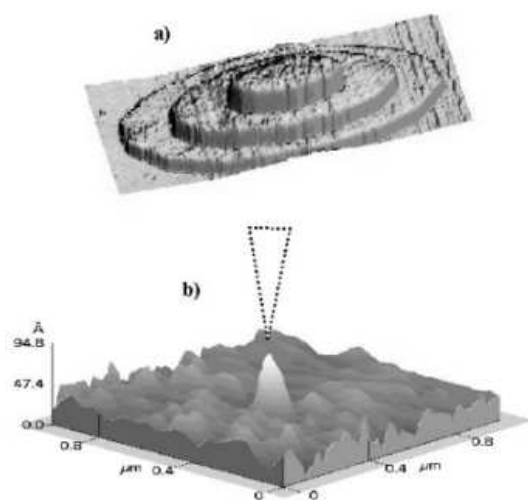


FIG. 16.8: Résultats d'expériences LOP sur formulation photopolymérisable. a) image de microscopie interférométrique d'une « pièce montée » fabriquée par stéréolithographie en champ proche utilisant une onde évanescente obtenue par réflexion totale, dimensions de l'objet : hauteur ~ 2 microns, longueur et largeur ~ 2 mm ; b) volume nanométrique polymérisé par effet de pointe optique. La position de la pointe métallique lors de l'étape d'exposition est représentée en pointillés.

phénomène de polymérisation radicalaire.

Nous venons de voir comment les résines photosensibles classiquement utilisées par la lithographie optique ont été utilisées en champ proche, révélant ainsi une résolution spatiale (bien inférieure à λ) des réactions photo-chimiques auxquelles la communauté de la lithographie optique n'est pas accoutumée.

Dans la suite, nous allons voir que les expériences de LOP sont allées bien au delà de la simple insolation locale de résines photosensibles. En effet, la LOP a permis d'explorer à l'échelle nanométrique l'interaction de la lumière avec une multitude de matériaux de natures variées.

16.3.2 Semiconducteurs passivés à l'hydrogène

16.3.2.1 Silicium passivé utilisé en LOP

Le silicium (Si) s'oxyde naturellement à l'air libre pour se recouvrir d'une fine couche de silice (SiO_2). La passivation consiste à fixer des atomes d'hydrogène à la surface du Si pour stabiliser le matériau avant que l'oxydation n'ait lieu. Les atomes d'hydrogène utilisent ainsi les liaisons de covalence qui « étaient réservées » aux atomes d'oxygène. Un apport d'énergie optique peut casser des liaisons Si-H (de 3 eV) entraînant la désorption d'un groupe d'atomes H, provoquant instantanément l'oxydation de la partie insolée. Le contraste ainsi obtenu est très visible en AFM, après un développement qui consiste à tremper l'échantillon dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) : les zones oxydées sont protégées de l'acide et forment une « bosse ». Le principe simplifié de préparation de l'échantillon de Si passivé est le suivant : on plonge longuement une couche de silicium dans de l'acide fluorhydrique (HF). S. Madsen &

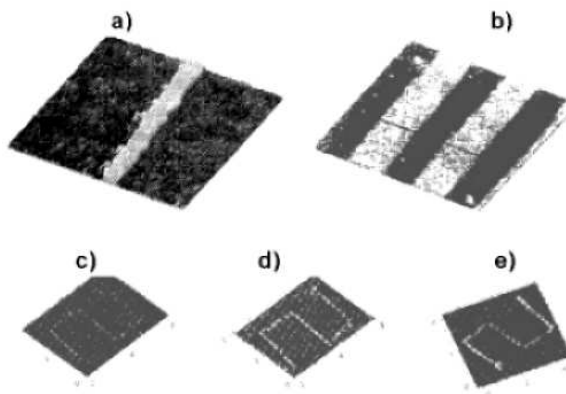


FIG. 16.9: Résultats de LOP sur silicium passivé (images AFM après gravure au KOH), avec fibre non métallisée : a) lithographie sans éclairage LOP, la dimension de l'image est $0.53 \times 0.53 \mu\text{m}^2$, b) lithographie avec éclairage LOP avec fibre métallisée, la dimension de l'image est $5.7 \times 5.7 \mu\text{m}^2$; c), d), e) avec différentes amplitude « shear-force » pendant l'étape de lithographie (dimension des images $6 \times 6 \mu\text{m}^2$. Seule l'image e) a été obtenue après éclairage LOP.

al. [297, 525] ont utilisé du silicium passivé comme surface photosensible dans des expériences de LOP avec une sonde fibrée non métallisée. La distance sonde/échantillon est contrôlée par une méthode « shear-force » et l'exposition ($\lambda = 458 \text{ nm}$) est suivie d'une gravure au KOH et d'une caractérisation par AFM en mode contact. M. Herndon & *al.* [526] réalisèrent la même expérience avec des sondes fibrées métallisées.

Les deux équipes, citées ci dessus, ont très vite observé un phénomène inattendu : la désorption des atomes d'hydrogène a lieu sans exposition lumineuse ! L'interaction électrostatique entre la pointe et la surface semble suffire à amorcer le processus d'oxydation locale. Cet effet, bien que limitatif dans la mise en œuvre d'une LOP, a néanmoins initié d'intéressantes comparaisons des influences, sur l'oxydation, respectives, de l'interaction mécanique type « shear-force » et de l'exposition lumineuse en champ proche. La figure 16.9 reflète cette comparaison. L'image en *a* montre le résultat d'une lithographie hautement résolue sans exposition lumineuse, alors que celle en *b* montre deux lignes photo-inscrites à l'aide d'une pointe non métallisée. Ces figures montrent que l'interaction mécanique entre la pointe et l'échantillon est spatialement très confinée ($\approx 50 \text{ nm}$) alors que le silicium passivé réagit à une source lumineuse de plus d'un micron de largeur. Ce médiocre confinement optique peut s'expliquer par la fuite de lumière dont sont victimes les sondes fibrées non métallisées à quelques microns de leur extrémité. Ce type d'expérience est donc un bon moyen d'« enregistrement » des zones respectives d'interaction mécanique et optique en SNOM. Les images de *c* à *e* montrent les résultats de l'expérience avec une sonde fibrée métallisée ; *c* et *d* ont été obtenues sans exposition lumineuse mais avec deux amplitudes « shear-force » différentes lors du balayage. Nous constatons que plus la vibration latérale est importante, plus la zone d'atomes H désorbés est étendue. L'image *e* donne une idée de l'influence de l'exposition SNOM sur la lithographie. Il s'agit du résultat d'une procédure LOP avec exposition lumineuse et une amplitude shear-force similaire à celle en *c*. La largeur intermédiaire du motif obtenu permet de constater que dans le cas d'une fibre métallisée l'intensité lumineuse est beaucoup plus confinée que dans le cas de *b* et contribue notablement (autant que les interactions mécaniques) à la lithographie hautement résolue révélée en *e*.

16.3.2.2 Germanium passivé utilisé en LOP

Le germanium (qui est dans la même colonne que le Si dans le tableau périodique des éléments) peut être aussi passivé à l'hydrogène et utilisé dans des expériences de LOP. La différence est que l'énergie de liaison Ge-H ($\sim 5 \text{ eV}$) est plus élevée que dans le cas précédent. Cette différence a permis à Lu &

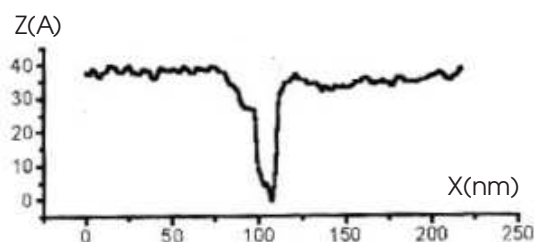


FIG. 16.10: Profil STM d'une ligne d'oxyde photo-écrite à l'aide d'une pointe en W sur une surface de Germanium passivé à l'hydrogène.

al. d'insoler ce matériau par effet de pointe optique. En effet, l'utilisation de cette configuration LOP (imagée fig. 16.2 c) nécessite un effet de seuil de la réponse du matériau dans la mesure où l'échantillon est globalement éclairé par le faisceau laser incident. Seule la forte intensité lumineuse sous la pointe doit pouvoir dépasser le seuil. Y. Lu & al. [337] ont utilisé une pointe en tungstène (employée simultanément comme sonde STM) éclairée par des pulses lumineux de quelques nanosecondes et de longueur d'onde 532 nm (laser Nd:Yag). La caractérisation est effectuée *in situ*, sans post-gravure, en imagerie STM avec la même pointe. L'absence de gravure au KOH n'est pas surprenante : on imagine aisément que la densité électronique de surface, à laquelle est sensible le STM, est fortement modifiée par l'oxydation locale de l'échantillon.

Y. Lu & al. ont réussi à fabriquer des lignes et des points d'oxyde de 25 nm de large (cf. Fig. 16.10). Ils constatent que le seuil n'est pas évident à maîtriser dans cette expérience. La lumière simplement diffusée par la pointe peut initier l'oxydation de la surface. Cependant, en faisant varier l'intensité du laser, un effet de seuil a pu être observé : en dessous d' 1 MW/cm^2 , aucune oxydation n'a lieu. Il notent également que la forme géométrique de la pointe est un facteur déterminant, conformément aux prédictions théoriques de nombreux auteurs. Aucune oxydation sans éclairage n'a été observée, ce fait peut avoir deux origines :

- l'énergie de liaison *Ge-H* est plus importante que l'énergie de liaison *Si-H*,
- l'interaction électrostatique entre la pointe et la surface est plus faible que dans le cas de l'utilisation du « shear-force ». Les interactions type « shear-force » seraient donc seules susceptibles de provoquer la désorption des atomes *H*.

16.3.3 Métaux

16.3.3.1 Or

J. Jersch & al. [268] ont utilisé, pour une expérience LOP, une couche d'or de $\sim 50 \text{ nm}$ (sur un substrat de mica) qu'ils éclairèrent en mode *exaltation* à l'aide d'une pointe STM (W, Ag ou Pt/Ir) éclairée par des impulsions laser de quelques nanosecondes issus d'un laser Nd:Yag ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Les auteurs ont une incertitude sur le mécanisme de LOP. Ils supposent que l'exaltation de champ en extrémité de pointe métallique provoque la fusion locale de l'or. Les grains d'or se « réorganisent » alors pour former des plots, trous ou cratères nanométriques. La réorganisation de l'or dépendrait des interactions dipolaires entre les agrégats. Il est possible également qu'il y ait sublimation de l'or à partir d'un certain seuil. L'extrémité d'une pointe métallique en mode exaltation peut voir sa température augmenter fortement ($\sim 100^\circ \text{C}$) [527]. Cependant, compte tenu de la température de fusion de l'or ($\sim 1500^\circ \text{C}$), on peut supposer que cette fusion n'est pas due à un transfert de chaleur entre la pointe et l'or mais a été provoquée par une forte augmentation de température de l'or consécutive à l'absorption d'une onde lumineuse de très grande énergie. Après fabrication du motif, ce dernier est caractérisé *in situ* par imagerie STM avec la même pointe.

J. Jersch & al. ont réussi à photo-fabriquer des plots, des cratères et des creux de $\sim 50 \text{ nm}$ de diamètre et $\sim 10 \text{ nm}$ de hauteur, stables dans le temps (cf. exemple figure 16.11). Ils ont fait également des observations

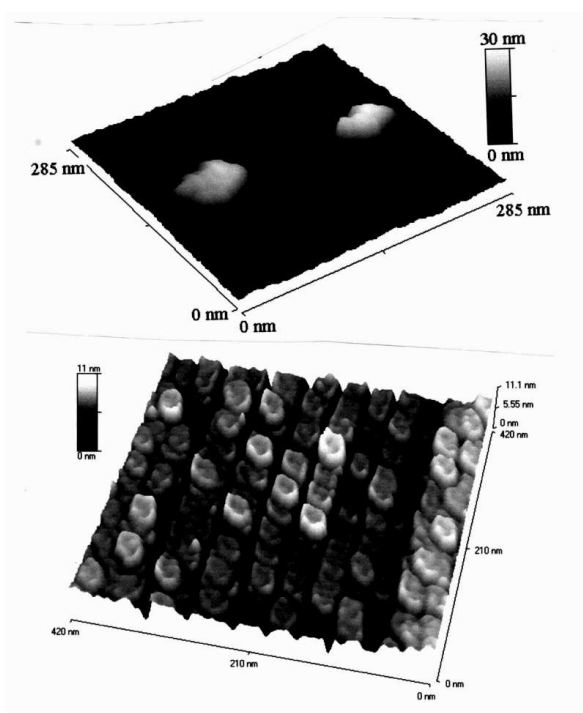


FIG. 16.11: Image STM de plots d'or formé par LOP utilisant une pointe en argent en mode exaltation.

intéressantes :

- avec des pointes en argent des protubérances sont créées (fig. 16.11), alors que des trous et cratères sont obtenus avec des pointes en tungstène et platine/iridium ;
- la géométrie des objets obtenus dépend fortement des conditions d'exposition, et spécifiquement de l'intensité des impulsions.

L'interprétation de ces observations nécessite une meilleure compréhension du processus d'exaltation et du comportement physico-chimique des particules d'or en présence d'une forte intensité lumineuse.

16.3.3.2 Chrome

K. Lieberman & al. [528] ont proposé une méthode de LOP sur couche (épaisseur ~ 200 nm) de chrome d'un photomasque pour lithographie conventionnelle. La couche subit une *ablation thermique* locale initiée par l'éclairage SNOM avec un laser pulsé. Il s'agit ici d'une véritable sublimation du chrome amorcée localement. Si le pulse est assez court (quelques femtosecondes) la zone éclairée s'évapore avant que la diffusion thermique vers le reste de l'échantillon n'ait le temps de se produire. Cette technique a été utilisée pour réparer ou ajuster la géométrie de ce type de masque coûteux. Les auteurs ont utilisé une pointe SNOM fibrée et métallisée de 300 nm de diamètre terminal, permettant plusieurs centaines de mJ/cm^2 à chaque pulse ($\lambda = 260$ nm). Compte tenu de la forte élévation de température de la métallisation qui peut se produire avec ce type de sonde ($\sim 300^\circ C$), il est possible que le transfert thermique entre la pointe et le chrome joue un rôle dans cette technique de LOP [528]. Le résultat de l'expérience est caractérisé par un

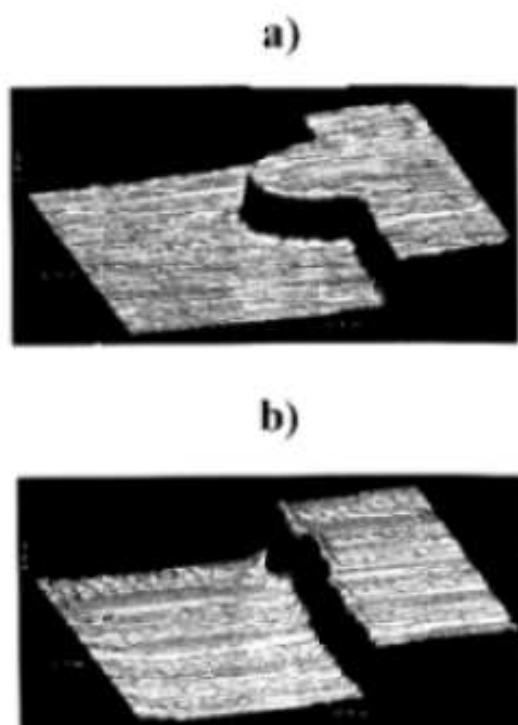


FIG. 16.12: Images AFM ($12 \times 12 \mu\text{m}^2$) mettant en évidence une réparation par LOP d'un masque de chrome. a) masque avec défaut, b) masque traité.

AFM commercial travaillant en mode contact. K. Lieberman & *al.* réussirent par cette technique à réparer de façon contrôlée des masques en chrome avec une résolution d'environ 300 nm . La figure 16.12 image remarquablement cette application LOP : a est une image AFM d'un masque présentant un petit défaut de quelques microns, b montre le masque réparé à l'aide de la méthode LOP décrite ci-dessus.

16.3.4 Cristaux organiques

Deux types de cristaux organiques ont été utilisés en LOP : un cristal de *merocyanine* (G. Kaupp & *al.* [529]) et un cristal d'*anthracène* (D. Zeisel & *al.* [530]). Dans les deux cas une sonde fibrée métallisée et contrôlée par une technique « shear-force » a été utilisée comme source locale. Les approches sont cependant très différentes. Dans les expériences de G. Kaupp & *al.* l'énergie optique absorbée (suite à une exposition de quelques secondes à $\lambda = 488 \text{ nm}$) provoque la fusion locale du cristal ($\sim 171^\circ\text{C}$) qui se recristallise en surface en formant un cône. Le résultat est caractérisé par une imagerie AFM et SNOM. Le phénomène d'échauffement de la pointe est consciemment utilisé dans les expériences de D. Zeisel & *al.* qui choisirent de métalliser complètement la sonde, obstruant ainsi son ouverture. Ce cette façon, le transfert énergétique photon/chaleur vers le métal est optimal puisque toute la lumière est absorbée par le métal. Cette approche leur permet de provoquer la sublimation locale du cristal d'anthracène qui a lieu aux alentours de 226°C . Ici, il ne s'agit donc pas à proprement parler d'une technique LOP dans la mesure où aucune interaction entre l'onde lumineuse et le matériau ne rentre en jeu. La sonde peut en fait être vue

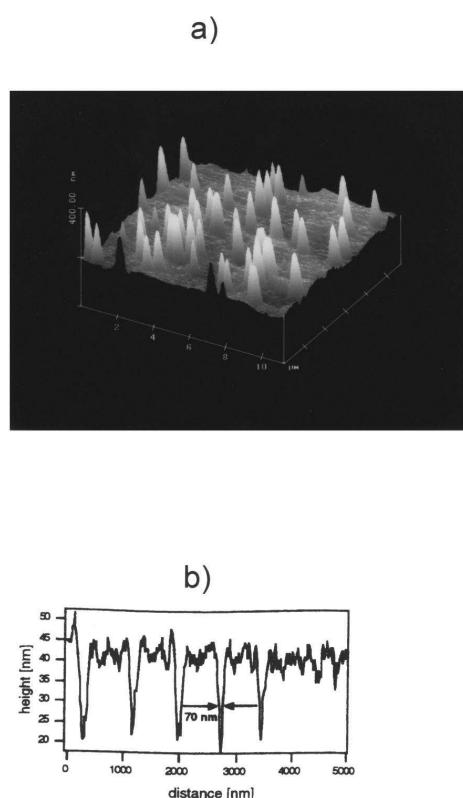


FIG. 16.13: LOP sur cristaux organiques. a) image AFM de cônes submicroniques formés par fusion locale suivie d'une recristallisation. b) profil « shear force » de nano-trous formés par sublimation thermique.

comme une source thermique activée optiquement. Dans les expériences de D. Zeisel & *al.*, l'exposition lumineuse à travers la sonde est pulsée (durée 3 – 6 ns à $\lambda = 450$ nm) et le résultat est caractérisé *in situ* en mode « shear-force » à l'aide de la même pointe.

La figure 16.13 parle d'elle-même. G. Kaupp & *al.* ont créé un motif contrôlé de cônes submicroniques (largeur ~ 200 nm, hauteur ~ 100 nm) sur la surface du cristal (fig. 16.13 a). D. Zeisel & *al.* fabriquèrent de façon reproductible des trous de 70 nm de diamètre (Fig.16.13 b). G. Kaupp & *al.* firent une observation intéressante : aucun contraste SNOM correspondant à l'image AFM (fig.16.13 a) n'a jamais pu être observé. Ce fait a conduit les auteurs à penser que le cristal de mérocyanine, après fusion, se recristallise dans sa direction initiale.

16.3.5 Matériaux à changement de phase

T. Shintani & *al.* [531], S. Hosaka & *al.* [532], et R. Kim & *al.* [533] ont réalisé des expériences LOP sur un matériau à changement de phase qui fait actuellement l'objet de nombreuses recherches dans le cadre du stockage optique des données : le $Ge_2Sb_2Te_5$. Ce matériau peut passer de façon réversible de



FIG. 16.14: LOP sur GeSbTe. Image SNOM en mode réflexion de lettres préalablement cristallisées par un éclairage en champ proche.

la phase amorphe à la phase cristalline par changement de température initiée optiquement. En partant de la température ambiante, si le matériau est cristallin et s'il absorbe une impulsion laser suffisamment puissante, il fond (à la température T_f), le matériau devient amorphe par refroidissement rapide. En partant de la température ambiante si le matériau est amorphe, on peut le cristalliser par recuit en atteignant une température de cristallisation $T_c < T_f$ par un éclairage laser moins puissant. Les deux phases du matériau correspondent à des indices optiques différents :

- exemple pour le GeSbTe cristallin : $n = 5,5 + 3,4i$ à 780 nm ,
- pour le GeSbTe amorphe : $n = 4,5 + 1,3i$ à 780 nm .

Ce matériau offre donc la possibilité d'écrire et d'effacer des bits optiques, les deux états (0 et 1) de ces bits correspondant aux deux phases (amorphe et cristalline) du matériau. Il a été testé en LOP à l'aide de sondes fibrées métallisées contrôlées par une technique « shear-force ». Seul le passage de la phase amorphe à la phase cristalline a été validé par SNOM (avec une résolution $\sim 100\text{ nm}$) par une impulsion laser ($\lambda = 780\text{ nm}$, $P = 8,5\text{ mW}$, $dt \sim 1\text{ ms}$) permettant $\sim 100\text{ nW}$ en extrémité de sonde. Le résultat est caractérisé *in situ* par SNOM en mode réflexion. La figure 16.14 est une image SNOM des initiales du laboratoire de Kim & al. préalablement cristallisées par LOP.

16.3.6 Cristaux liquides

Les cristaux liquides présentent quatre phases⁸ : cristalline, smectique, nématique et liquide amorphe. On peut passer d'une phase à l'autre par variations de température. Lorsque le matériau est dans sa phase nématique (phase apparemment liquide), les molécules sont facilement orientables sous l'action d'un champ extérieur, mais elles conservent un comportement collectif : elles s'orientent toutes dans la même direction. Cette propriété est utilisée par exemple pour des applications d'affichage digital : en appliquant des champs électriques appropriés, on peut ajuster spatialement la transmittance optique du matériau, cette dernière dépendant de l'orientation commune des molécules. J. Moyer & al. [534] utilisèrent un cristal liquide qui est en phase smectique à la température ambiante. En utilisant une sonde fibrée métallisée, on peut lors d'un premier balayage lent faire passer localement le matériau dans sa phase nématique (par élévation de température induite optiquement). C'est l'étape d'écriture. Un deuxième balayage rapide permet de caractériser le résultat par une imagerie SNOM (mode illumination, détection rasante, analyse en polarisation). C'est l'étape de lecture. En effet, lors du second passage les molécules des zones en phase nématiques s'orientent facilement sous l'action du champ électrique optique issu de la sonde. Ces molécules voient leur polarisabilité optique modifiée par rapport à celle des molécules des zones en phase smectique. Ce phénomène induit, en imagerie SNOM, un contraste optique entre les deux phases.

La figure 16.15 montre un résultat remarquable de cette méthode de LOP. Sur l'image SNOM *a*, on peut voir clairement le contraste noir correspondant aux zones qui ont été écrites lors du premier balayage. Ce contraste est purement optique et ne correspond à aucun contraste dans l'image *b* « shear-force » simultanément obtenue. On peut considérer l'image *a* comme un véritable affichage à cristaux liquides en

8. A. Guinier, *La structure de la matière, du ciel bleu à la matière plastique*, ed. Hachette CNRS (1981).

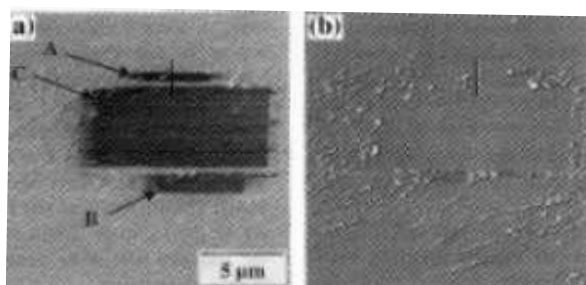


FIG. 16.15: Résultat d'une expérience LOP sur cristal liquide: a) image SNOM du résultat, les zones noires correspondent aux zones qui ont été, par LOP, mises en phase nématique; b) image « shear-force » correspondante.

champ proche. La résolution annoncée pour cette méthode LOP est de 65 nm pour une longueur d'onde de 488 nm.

16.3.7 Matériaux photochromiques

Un matériau photochromique est un matériau dont le spectre optique d'absorption peut être modifié par un éclairage lumineux suffisamment énergétique. Si on irradie les molécules du matériau suffisamment longtemps, elles peuvent passer d'une forme isomère à l'autre, par exemple de la structure trans-isomère à la structure cis-isomère (même composition chimique mais formule semi-développée différente) qui confère à la molécule un spectre d'absorption différent de celui de la molécule initiale. Par exemple, son spectre d'absorption peut passer, après absorption photonique, du domaine UV au domaine visible; le matériau devient alors coloré, d'où l'appellation de « photochromique ». Il s'agit ici d'une modification purement optique de la matière et le phénomène peut être réversible. Plusieurs équipes ont mis au point des expériences de LOP consistant à amorcer en champ proche une isomérisation de ce type de matériaux à une échelle sub-micronique (S. Jiang & al. [535], M. Hamano & al. [536]). Ces équipes utilisent des sondes fibrées métallisées ou non dans lesquelles est injecté un faisceau issu d'un laser Argon (raie UV ou visible selon la structure isomère du matériau). La caractérisation du résultat est assurée par une imagerie SNOM à une longueur d'onde appropriée. La modification physico-chimique d'une zone précise se fait typiquement avec 30 μW de puissance pendant plusieurs secondes tandis que l'imagerie SNOM de caractérisation est assez rapide pour ne pas modifier la matière.

Les équipes citées plus haut ont réussi à initier une isomérisation à l'échelle de 100 nm. Un exemple remarquable est montré figure 16.16 qui présente l'image SNOM (obtenue par M. Hamano & al.) en transmission à $\lambda = 529$ nm d'un bit optique écrit sur matériau photochromique. Le point lumineux correspond à une petite zone de l'échantillon dont le spectre d'absorption a été décalé vers l'UV par isomérisation en champ proche.

16.3.8 Matériaux magnétiques et ferro-électriques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 15, à une multicouche Co/Pt est associée une aimantation perpendiculaire à la surface. La pointe SNOM peut « chauffer » localement la matière par absorption optique jusqu'à sa température de Curie (~ 300 °C), inversant l'aimantation et entraînant la formation d'un domaine facilement observable en imagerie SNOM en mode magnéto-optique. E. Betzig & al. [222] ont utilisé ce principe pour mettre en œuvre une LOP sur ce type de multicouche. Ils utilisèrent une sonde fibrée et métallisée, éclairée dans le vert pour l'écriture, et dans le bleu pour la caractérisation du résultat qui se fait par imagerie magnéto-optique en champ proche par effet Faraday. L'écriture s'effectue en mode pulsé contrôlée par une cellule photo-acoustique.

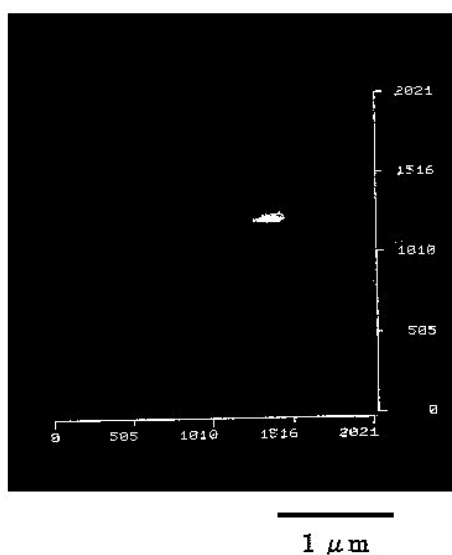


FIG. 16.16: Résultat de LOP sur matériau photochromique. Image SNOM en transmission ($\lambda = 529 \text{ nm}$) d'une zone nanométrique qui a subi une isomérisation en champ proche.

La figure 16.17 montre un exemple de résultat. E. Betzig & al. annoncent l'écriture de domaines espacés de 120 nm correspondant à une capacité de stockage d'environ $45 \text{ Gbits/pouces}^2$. La vitesse d'écriture était de 10 kHz , et la vitesse espérée de 10 MHz en jouant sur la largeur des pulses du modulateur.

Les cristaux ferro-électriques ont été également utilisés en LOP. Faisons un petit rappel préalable. Un matériau ferromagnétique (Fe , Ni , Co , ...) possède une aimantation « naturelle » spontanée non nulle en champ nul. Cette propriété disparaît à la température de Curie et ces matériaux deviennent alors para-magnétiques, c'est à dire régis par la loi $M = kH$ où $k > 0$ est la susceptibilité magnétique dépendant de la température, et M est l'aimantation⁹ induite par l'application d'un champ magnétique H . Cette loi est équivalente, pour le champ électrique E , à $P = \chi E$ où χ est la susceptibilité diélectrique, et P la densité volumique de moments dipolaires induits par E . Un matériau ferroélectrique est un matériau dont les propriétés électriques sont analogues aux propriétés magnétiques des corps ferromagnétiques : il possède un champ électrique important en absence de champ extérieur. Cette propriété disparaît au delà d'une température dite « de transition », équivalente de la température de Curie ; le corps devient alors paraélectrique (sa susceptibilité diélectrique devient dépendante de la température).

J. Massanel & al. [537] ont réalisé des expériences LOP sur ce type de matériau (sulfate de tri-glycine [538]), à l'aide d'une sonde fibrée métallisée utilisée aussi comme sonde « shear force ». L'illumination (quelques dizaines de nW à $\lambda = 488 \text{ nm}$) est suivie d'une caractérisation *in situ* par imagerie « shear-force » en utilisant la même pointe.

Trois mécanismes (pouvant être simultanés) possibles de LOP ont été proposés par les auteurs :

- le matériau, du fait de sa nature ferroélectrique, présente en surface un champ électrique « naturel » d'environ 100 V/m qui n'est pas suffisant pour éjecter les électrons. Cependant, ce champ, couplé à une photo excitation SNOM des électrons de surface, pourrait permettre l'extraction d'électrons et l'apparition d'une inhomogénéité surfacique de charges à laquelle serait sensible le mode shear-force (interaction coulombienne entre la pointe métallisée et les charges) ;

9. aimantation : densité volumique de moments magnétiques.

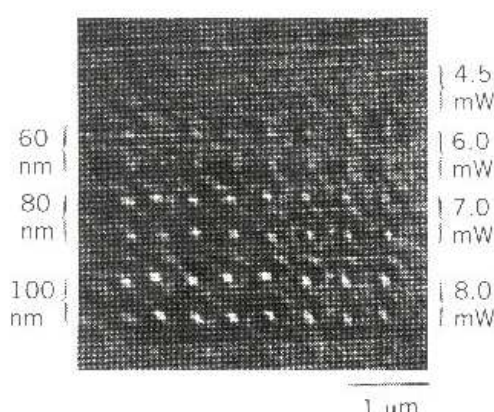


FIG. 16.17: LOP sur matériaux magnéto-optique. Image SNOM en transmission en contraste Faraday du résultat, pour plusieurs intensités d'écriture.

- le matériau étant organique, il peut subir des modifications photochimiques sous l'action de la lumière, et particulièrement des cassures de liaisons, entraînant une baisse locale de la densité du matériau à laquelle serait sensible le mode « shear-force » ;
- l'échauffement local annulant le caractère ferroélectrique du matériau.

J. Massanel & *al.* ont réussi de cette façon à fabriquer des lignes et des points de dimension latérale comprise entre 60 et 150 nm (cf. exemple Fig. 16.18). Ces motifs sont stables pendant plusieurs jours.

16.4 Conclusion

Nous avons vu que de nombreuses configurations ont été utilisées pour amorcer optiquement une modification physico-chimique de matériaux photosensibles à une échelle nanométrique. Il convient de retenir de ce document la diversité des matériaux utilisés qui s'est avérée beaucoup plus importante que dans le cas de la lithographie optique conventionnelle. Cette variété traduit la diversité des processus qui peuvent être induits par l'optique de champ proche en raison de la localisation de l'interaction.

Les nombreuses expériences LOP ont permis de faire des pas supplémentaires dans notre connaissance des propriétés physico-chimiques des matériaux mais aussi de la nature du champ en extrémité de sondes SNOM. Les résultats de ces expériences, encore très récentes, ouvrent la porte à de nouvelles et élégantes techniques de lithographie haute résolution utilisant le photon comme « vecteur d'écriture ».

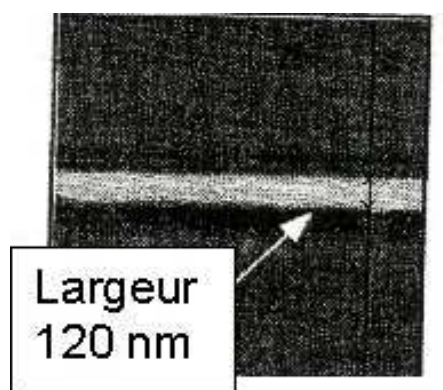


FIG. 16.18: Image « shear force » d'un ligne photolithographiée par LOP sur une surface ferroélectrique.

Postface

par Michel Orrit

Le présent ouvrage rassemble les contributions des intervenants à l'École Thématique du Groupement de Recherche (GDR) du CNRS « Optique du Champ Proche », réunion qui s'est tenue du 19 au 24 Mars 2000 à Lalonde les Maures (Var). Le but de l'École était de donner aux participants, pour la plupart issus des équipes du GDR, un langage et un point de vue commun sur les principes, les méthodes et les utilisations du champ proche optique. Au-delà de l'auditoire présent à l'École, pour lesquels ce livre servira d'aide-mémoire, les organisateurs ont pensé aux jeunes (et moins jeunes) chercheurs et ingénieurs peu familiers avec le domaine, mais qui seront amenés à utiliser le champ proche optique dans les prochaines années. Ils ont donc demandé aux intervenants de rédiger cet ouvrage collectif à partir de leurs notes. En remerciant encore une fois les auteurs pour les efforts de pédagogie et de précision de leur rédaction, les organisateurs espèrent que de nombreux utilisateurs pourront faire usage de ce livre.

L'ouvrage comprend trois parties. Dans les six chapitres de la première partie, les principaux concepts théoriques de l'optique en champ proche sont introduits, et des modèles de plus en plus élaborés sont décrits, en commençant par des résultats généraux comme le théorème de réciprocité et les développements perturbatifs, jusqu'au formalisme des fonctions de Green, qui s'applique à des matériaux et des géométries quelconques. Le cas des plasmons de surface est traité dans un chapitre séparé.

Parmi les concepts importants du champ proche optique, celui de la propagation, vue comme un filtre spatial, joue un rôle de premier plan. On comprend ainsi facilement pourquoi une résolution de l'ordre de $100nm$ impose de travailler à des distances très courtes (inférieures à $20nm$) des structures diffractantes, et ceci montre le rôle central des signaux d'approche en optique du champ proche. Les différentes méthodes théoriques exposées dans cette partie peuvent se résumer par trois stratégies différentes et complémentaires :

- manipuler des modèles simples, faciles à comprendre et à traiter théoriquement, et pouvant se prêter à des applications astucieuses de théorèmes puissants de l'électrodynamique, comme le théorème de réciprocité. Ces arguments généraux permettent de simplifier un problème ou de le ramener à des situations-types déjà connues, par exemple en échangeant détecteur et source. Cette stratégie est illustrée par le cas d'école du cône de métal parfait, décrit en détail. Les modèles simples sont particulièrement utiles aux expérimentateurs, qui doivent souvent raisonner à partir de situations réelles beaucoup plus complexes que les modèles mathématiques, notamment en magnéto-optique ;
- appliquer des méthodes perturbatives. Les avantages de ces méthodes sont leur simplicité, la possibilité d'obtenir des résultats analytiques, et la légèreté des calculs numériques qu'elles entraînent. Même si elle ne s'applique pas à toutes les situations, elles permettent de débrouiller facilement certains problèmes et ne doivent donc pas être négligées ;
- traiter exactement un problème de diffraction en champ proche grâce au formalisme des fonctions de Green. Ces méthodes numériques donnent la solution des équations de Maxwell en recourant à des astuces pour réduire la taille des calculs. Elles permettent donc en principe de traiter n'importe quel problème : calcul du champ autour de structures tridimensionnelles arbitraires, de géométrie quelconque, comprenant n'importe quels types de matériaux, à condition qu'on sache en modéliser les propriétés diélectriques et optiques. Toutefois, ces méthodes nécessitent des moyens de calcul importants, et ne peuvent pas traiter certains phénomènes comme la dispersion spatiale dans le cas des

plasmons. De même, les grandes échelles sont interdites par la taille des calculs. Une des perspectives de ces simulations est donc leur couplage à des codes d'éléments finis pour traiter ces grandes échelles.

Une des conclusions de l'École était le besoin de modèles et de concepts simples pour guider les expériences, comme la théorie des perturbations. Pour une comparaison détaillée des résultats expérimentaux à la théorie, cependant, rien ne remplacera une simulation détaillée à l'aide de calculs exacts comme la fonction de Green, pour obtenir par exemple une cartographie précise du champ dans un dispositif expérimental réel.

La partie 2 aborde en 4 chapitres les différents montages et méthodes expérimentales utilisées actuellement dans le domaine du champ proche optique : le problème de la sonde (qui est central au champ proche), celui des actionneurs piézoélectriques par lesquels la sonde est déplacée à la surface de l'échantillon, et celui des méthodes d'asservissement par l'exemple de la méthode du diapason.

Il n'existe pas un montage typique de champ proche optique, mais un grand nombre de plans de base, avec de nombreuses variantes. Ces différentes configurations expérimentales peuvent se concevoir comme des combinaisons de différentes options : pointe sonde avec ou sans ouverture, utilisation de la pointe en illumination (l'objet diffracte le champ proche de la sonde utilisée comme source) ou en collection (la sonde frustre le champ proche de l'objet et le diffracte en champ lointain), signal d'approche par la force atomique ou purement optique, observation à la fréquence d'excitation ou à une fréquence différente, et de multiples autres choix possibles. En fonction du problème à résoudre, on pourra adopter une combinaison quelconque de ces différents choix, ce qui donne une gamme très étendue de montages possibles adaptés à chaque application. Par exemple, pour observer des molécules individuelles à température ambiante, le photoblanchiment est une limitation très sévère. On aura donc intérêt à travailler en illumination des molécules par la pointe, et non en mode collection, car les molécules seraient irradiées et photodétruites pendant tout le balayage, sans profit pour leur détection. De même, pour des applications d'optique non-linéaire, une géométrie de pointe sans ouverture peut aboutir à des coefficients d'exaltation des champs beaucoup plus importants qu'une géométrie de sonde à ouverture, où la puissance est de toute manière limitée.

La sonde ou pointe est l'élément indispensable du champ proche, puisque c'est elle qui effectue le couplage du champ lointain (utilisé pour l'excitation et la détection) au champ proche de l'objet que l'on désire observer. La pointe est aussi le composant le plus critique car c'est elle qui donne l'accès au nanomonde, et encore elle dont la géométrie est la plus difficile à contrôler. Parmi les sondes à ouverture, les fibres peuvent être étirées ou attaquées, en fonction de la transmission désirée. De nouvelles méthodes d'attaque en conservant la gaine polymère donnent une bien meilleure qualité de pointe. D'autres modèles plus exotiques de pointes coaxiales ou tétraédriques, explorées dans plusieurs groupes à travers le monde, ont des performances originales très prometteuses. De même, plusieurs solutions et matériaux (W, Si, C) sont possibles pour les pointes simples des montages sans ouvertures. Une nouvelle idée originale, proposée récemment par un groupe allemand, est l'utilisation d'une seule molécule comme sonde ponctuelle.

Un chapitre entier est consacré à la méthode du diapason pour la mesure de la force atomique de cisaillement (shear force). La sensibilité de cette méthode est remarquable, puisqu'elle atteint pratiquement la limite thermodynamique. Le mécanisme d'apparition de la force pointe-surface est toujours mal compris, mais sa variation exponentielle avec la distance suggère qu'un troisième corps peut être responsable de la transmission de l'effort. Un point important est le temps de réponse de l'asservissement, qui n'est pas nécessairement limité par le temps d'amortissement de toute l'énergie de vibration, mais est plutôt de l'ordre de quelques périodes d'oscillation, car on peut détecter une très faible variation de l'amplitude ou de la phase.

Le dernier chapitre de cette partie instrumentale concerne les matériaux piézoélectriques, indispensables au fonctionnement d'un microscope en champ proche. Le matériau idéal transformerait une tension appliquée en déformation ou en déplacement. En réalité, de nombreux écarts à l'idéalité sont observés sur les actionneurs piézoélectriques réels : hystérésis, vieillissement, dérives, tous liés aux caractéristiques du matériau. D'autres problèmes sont liés à l'utilisation : il faut par exemple limiter les tensions de polarisation, les températures auxquelles on porte le dispositif (en particulier lors des soudures de contacts électriques) et prendre aussi des précautions sur les efforts mécaniques que doit supporter le dispositif. Ce chapitre sera très utile non seulement à ceux qui veulent concevoir leur propre appareillage, mais aussi aux

utilisateurs d'appareils commerciaux.

Dans la partie 3, six chapitres décrivent diverses applications de l'optique en champ proche : cartographie du champ, spectroscopie moléculaire et fluorescence, en particulier spectroscopie et microscopie à une molécule, spectroscopie de vibrations moléculaires (Raman en particulier), semiconducteurs nanostructurés, magnéto-optique, lithographies optiques en champ proche.

La cartographie du champ est un problème général en optique du champ proche. Le chapitre correspondant introduit les principaux concepts par une théorie électromagnétique simple, qui donne les conditions d'observation. Les plasmons de surface sont des objets riches et complexes, particulièrement adaptés à la géométrie PSTM (microscope tunnel photonique). Les applications en magnéto-optique sont aussi promises à un bel avenir.

Les notions de spectroscopie moléculaire et de fluorescence permettent à un non-spécialiste d'intégrer les propriétés photophysiques principales d'une molécule. Une molécule ou une nanoparticule est un objet simple, très bien compris théoriquement et pratiquement, qui peut servir d'objet-test ou de sonde dans beaucoup d'expériences de champ proche. Pour beaucoup d'applications en optique, on peut restreindre la molécule à deux concepts utiles : son dipôle de transition et son spectre d'excitation (ou de fluorescence). Aux échelles du champ proche optique, c'est un objet pratiquement ponctuel, qui ne sera sensible qu'à la valeur du champ électrique là où il se trouve. Le champ proche peut apporter beaucoup aux expériences sur des molécules uniques : une meilleure résolution spatiale, un signal de topographie et la corrélation du signal optique aux structures dans l'échantillon, des actions et des manipulations possibles sur la molécule et sur son environnement, à l'aide de la sonde elle-même. En retour, les méthodes de molécules uniques peuvent apporter à la microscopie en champ proche des sondes réellement ponctuelles, polarisées, parfaitement reproductibles (au contraire des nanostructures fabriquées), et surtout bon marché et disponibles immédiatement ! Un exemple particulièrement frappant des possibilités des molécules est celui du transfert d'énergie (FRET), très utilisé en biochimie moléculaire comme « règle » aux échelles nanométriques. C'est en fait historiquement la première expérience claire de champ proche optique (déjà réalisée et comprise dès les années 30 et 40 par Perrin et Förster) puisqu'on peut le représenter comme l'échange d'un photon entre le donneur et l'accepteur. La dépendance spatiale du champ responsable du transfert, loin d'être celle d'un champ rayonné, en inverse du carré de la distance, est en fait celle en inverse du cube de la distance du dipôle électrostatique représentant le donneur, et dont l'accepteur sonde le champ proche.

Le chapitre suivant concerne la spectroscopie vibrationnelle en champ proche. Ce dernier peut avoir des effets sur l'intensité des bandes (les règles de sélection et de polarisation peuvent être modifiées dans le champ proche), ou la fréquence au voisinage des surfaces. Il serait très intéressant de transposer des techniques d'optique non-linéaire (comme la génération de somme ou de différence de fréquences) au champ proche optique, où l'on attend des effets d'exaltation spectaculaire des processus d'ordre élevé. Un des buts à long terme de la microscopie vibrationnelle en champ proche est de dépasser les résolutions actuelles des microsondes infrarouge et Raman, limitées par la diffraction, pour la caractérisation chimique et physico-chimique des surfaces. Les récents progrès de la diffraction Raman en champ proche laissent espérer que ce but n'est pas trop éloigné.

Le dernier chapitre, sur les nanostructures semi-conductrices, décrit les différentes structures existantes, et les méthodes employées pour les réaliser. Les lasers pour générer la lumière, les modulateurs pour modifier son intensité, sa phase, sa polarisation, etc., les guides d'ondes et les cristaux photoniques pour contrôler sa propagation, sont tous des dispositifs dont les tailles deviennent de plus en plus réduites et font désormais appel à des micro- ou nano-fabrications. Il faut donc souligner l'importance du champ proche optique pour caractériser ces structures et leur fonctionnement. Les applications spectroscopiques fascinantes d'objets tels que les plots quantiques individuels ont été évoquées au cours de l'École.

En conclusion, l'École a montré comme la communauté française de l'optique du champ proche est variée et vivante, et cet ouvrage de synthèse en porte le témoignage. De nombreuses questions posées au cours de la rencontre sont restées ouvertes, et apparaissent dans le texte. Par exemple, dans quels cas utiliser un microscope en champ proche au lieu d'un microscope confocal classique ? Pour certains problèmes, la résolution limitée par la diffraction peut suffire, mais il est certain que le couplage à une pointe ouvre des perspectives inaccessibles à la microscopie en champ lointain. Très probablement, les futures générations d'appareils permettront l'accès à de meilleures résolutions avec un moindre investissement instrumental, et deviendront donc des concurrents sérieux des microscopes classiques pour de nombreuses applications. Comme le rappelait justement Daniel Courjon dans son exposé d'ouverture de l'École, l'aventure de l'op-

tique en champ proche, qui a commencé avec des idées simples et des moyens très légers, presque avec des « bouts de carton », est maintenant poursuivie par une communauté dynamique et étendue, dont on peut attendre de nombreux développements surprenants dans les prochaines années !

Bibliographie

- [1] J.-M. Vigoureux, C. Girard et D. Courjon. *General principles of scanning tunneling optical microscopy*. Opt. Lett., **14**(19): 1039–1041 (1989).
- [2] J.-M. Vigoureux et D. Courjon. *Detection of nonradiative fields in light of the Heisenberg uncertainty principle and the Rayleigh criterion*. Appl. Opt., **31**(16): 3170–3177 (1992).
- [3] C. Girard et D. Courjon. *Model for scanning tunneling optical microscopy; a microscopic self-consistent approach*. Phys. Rev. B, **42**: 9340–9349 (1990).
- [4] D. V. Labek et D. Barchiesi. *Scanning-tunneling optical microscopy: a theoretical macroscopic approach*. J. Opt. Soc. Am. A, **9**(5): 732–738 (1992).
- [5] C. Girard et A. Dereux. *Near-field optics theories*. Rep. Prog. Phys., **59**(5): 657–699 (1996).
- [6] J.-J. Greffet et R. Carminati. *Image formation in near-field optics*. Progress in Surface Science, **56**, **3**: 133–237 (1997).
- [7] C. Girard, C. Joachim et S. Gauthier. *The physics of the near-field*. Report on Progress in Physics, **63**: 893–938 (2000).
- [8] M. Nieto-Vesperinas. *Scattering and Diffraction in Physical Optics*, chapitre 9 (Wiley, New York, 1991).
- [9] L. Mandel et E. Wolf. *Optical Coherence and Quantum Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, UK., 1995).
- [10] M. Born et E. Wolf. *Principles of Optics, Sixth Edition* (Pergamon Press, Oxford, 1980).
- [11] J. W. Goodman. *Introduction to Fourier Optics* (Mc Graw-Hill Book Company, 1996).
- [12] R. Harrington. *Field computation by moment methods* (IEEE Press, New York, the USA, 1993).
- [13] J. Wang. *Generalized moment methods in electromagnetics* (John Wiley, New York, the USA, 1991).
- [14] J. D. Jackson. *Classical electromagnetics* (John Wiley, New York, the USA, 1975).
- [15] J. van Bladel. *Singular electromagnetic fields and sources*, p. 83 (IEEE Press, New York, 1995).
- [16] C.-T. Tai. *Dyadic Green Functions in Electromagnetic Theory* (IEEE Press, Series on Electromagnetic Waves, New York, 1994).
- [17] A. D. Yaghjian. *Electric dyadic green's functions in the source region*. Proceedings of the IEEE, **68**: 248–263 (1980).
- [18] D. W. Pohl, W. Denk et M. Lanz. *Optical stethoscopy: image recording with resolution $\lambda/20$* . Appl. Phys. Lett., **4**: 651–653 (1984).
- [19] E. Betzig, A. Lewis, A. Harootunian, M. Isaacson et E. Kratschmer. *Near-field scanning optical microscopy (NSOM). Development and biophysical applications*. Biophys. J., **49**: 269–279 (1986).
- [20] D. Pohl et D. Courjon, réds. *Near-field optics and related techniques*, tome E 242 de *NATO ASI Series* (Kluwer, Dordrecht, the Netherlands, 1993).
- [21] O. Marti et R. Möller, réds. *Photons and local probes*, tome E 300 de *NATO ASI Series* (Kluwer, Dordrecht, the Netherlands, 1995).

- [22] M. Nieto-Vesperinas et N. García, réds. *Optics at the nanometer scale*, tome E 319 de *NATO ASI Series* (Kluwer, Dordrecht, the Netherlands, 1996).
- [23] M. Ohtsu, réd. *Near-field nano/atom optics and Technology* (Springer-Verlag, Tokyo, Japan, 1998).
- [24] O. Marti, H. Bielefeldt, B. Hecht, S. Herminghaus, P. Leiderer et J. Mlynek. *Near-field optical measurement of the surface plasmon field*. *Optics Commun.*, **96**(4,5,6): 225–228 (1993).
- [25] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye et D. W. Pohl. *Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons*. *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 1889–1892 (1996).
- [26] S. Bozhevolnyi et F. Pudonin. *Two-dimensional micro-optics of surface plasmons*. *Phys. Rev. Lett.*, **78**(14): 2823–2826 (1997).
- [27] J. R. Krenn, A. Dereux, J.-C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J.-P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F. R. Aussenegg et C. Girard. *Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles*. *Phys. Rev. Lett.*, **82**(12): 2590–2593 (1999).
- [28] E. Betzig et J. K. Trautman. *Near-field optics: microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit*. *Science*, **257**: 189–195 (1992).
- [29] E. Betzig et R. J. Chichester. *Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy*. *Science*, **262**: 1422–1425 (1993).
- [30] Y. Martin, F. Zenhausern et H. K. Wickramasinghe. *Scattering spectroscopy of molecules at nanometer resolution*. *Appl. Phys. Lett.*, **68**(18): 2475–2477 (1996).
- [31] L. Aigouy, F. X. Andréani, A.-C. Boccara, J. C. Rivoal, J. A. Porto, R. Carminati, J.-J. Greffet et R. Mégy. *Near-field optical spectroscopy using an incoherent light source*. *Appl. Phys. Lett.*, **76**: 397 (2000).
- [32] S. I. Bozhevolnyi. *Localization phenomena in elastic surface-polariton scattering caused by surface roughness*. *Phys. Rev. B*, **54**(11): 8177–8185 (1996).
- [33] S. Grésillon, L. Aigouy, A.-C. Boccara, J.-C. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V. A. Shubin, A. K. Sarychev et V. N. Shalaev. *Experimental observation of localized optical excitation in random metal-dielectric films*. *Phys. Rev. Lett.*, **82**: 4520–4523 (1999).
- [34] D. V. Labeke et D. Barchiesi. *Probes for scanning tunneling optical microscopy: A theoretical comparison*. *J. Opt. Soc. Am. A*, **10**(10): 2193–2201 (1993).
- [35] L. Novotny, D. W. Pohl et P. Regli. *Light propagation through nanometer-size structures: the two-dimensional-aperture scanning near-field optical microscope*. *J. Opt. Soc. Am. A*, **11**(6): 1768–1779 (1994).
- [36] R. P. King. *Electromagnetic Engineering*, tome I (McGraw Hill, New York, the USA, 1945).
- [37] D. S. Jones. *The theory of electromagnetism* (Pergamon, Oxford, UK, 1964).
- [38] P. Johansson, R. Monreal et P. Apell. *Theory for light emission from a scanning tunneling microscope*. *Phys. Rev. B*, **42**(14): 9210–9213 (1990).
- [39] J. A. Porto, R. Carminati et J.-J. Greffet. *Theory of electromagnetic field imaging and spectroscopy in scanning near-field optical microscopy*. *J. Appl. Phys.*, **88**: 4845–4850 (2000).
- [40] R. Carminati et J. J. Sáenz. *Scattering theory of Bardeen's formalism for tunneling: new approach to near-field microscopy*. *Phys. Rev. Lett.*, **84**(22): 5156–5159 (2000).
- [41] H. A. Bethe. *Theory of diffraction by small holes*. *Phys. Rev.*, **66**: 163–182 (1944).
- [42] C. J. Bouwkamp. *Diffraction theory*. *Rep. Phys.*, **27**: 35–100 (1954).
- [43] D. V. Labeke, F. Baida, D. Barchiesi et D. Courjon. *A theoretical model for the inverse scanning tunneling optical microscope (ISTOM)*. *Optics Commun.*, **114**: 470–480 (1995).
- [44] F. Zenhausern, M. P. O'Boyle et H. K. Wickramasinghe. *Apertureless near-field optical microscope*. *Appl. Phys. Lett.*, **65** no 13: 1623–1625 (1994).
- [45] Y. Inouye et S. Kawata. *Near-field scanning optical microscope with a metallic probe tip*. *Opt. Lett.*, **19**(3): 159–161 (1994).

- [46] P. Gleyzes, A.-C. Boccarda et R. Bachelot. *Near field optical microscopy using a metallic vibrating tip*. Ultramicroscopy, **57**(2–3): 318–322 (1995).
- [47] H. Cory, A.-C. Boccarda, J.-C. Rivoal et A. Lahrech. *Electric field intensity variation in the vicinity of a perfectly conducting conical probe: Application to near-field microscopy*. Microwave and Optical Technology Letters, **18**: 120–124 (1998).
- [48] T. B. A. Bowman et P. L. E. Uslenghi. *Electromagnetic and Acoustic Scattering by simple Shapes* (Hemisphere Publishing Corporation, Bristol. P.A., 1987).
- [49] L. Aigouy, A. Lahrech, S. Grésillon, H. Cory, A.-C. Boccarda et J.-C. Rivoal. *Polarization effects in apertureless scanning near-field optical microscopy: an experimental study*. Opt. Lett., **24**: 187 (1999).
- [50] W. Denk et D. W. Pohl. *Near-field optics: Microscopy with nanometer-size fields*. J. Vac. Sci. Technol. B, **9**(2): 510–513 (1991).
- [51] F. Zenhausern, Y. Martin et H. K. Wickramasinghe. *Scanning interferometric apertureless microscopy: Optical imaging at 10 angström resolution*. Science, **269**: 1083–1085 (1995).
- [52] C. J. Hill, P. M. Bridger, G. S. Picus et T. C. McGill. *Scanning apertureless microscopy below the diffraction limit: Comparisons between theory and experiment*. Appl. Phys. Lett., **75**(25): 4022 (1999).
- [53] E. Betzig. *Principles and applications of near-field scanning optical microscopy (NSOM)*. Dans D. W. Pohl et D. Courjon, réds., *Near Field Optics*, tome 242 de *NATO ASI Series*, pp. 7–15. Arc et Senans, France (Kluwer Academic Publishers, 1993).
- [54] B. Knoll, F. Keilmann, A. Kramer et R. Guckenberger. *Contrast of microwave near-field microscopy*. Appl. Phys. Lett., **70**: 2667–2669 (1997).
- [55] B. Hecht, H. Bielefeldt, Y. Inouye, D. W. Pohl et L. Novotny. *Facts and artifacts in near-field optical microscopy*. J. Appl. Phys., **81**(6): 2492–2498 (1997).
- [56] V. Sandoghdar, S. Wegscheider, G. Krausch et J. Mlynek. *Reflection scanning near-field optical microscopy with uncoated fiber tips: How good is the resolution really*. J. Appl. Phys., **81**(5): 2499–2503 (1997).
- [57] R. Carminati, A. Madrazo, M. Nieto-Vesperinas et J.-J. Greffet. *Optical content and resolution of near-field optical images: Influence of the operating mode*. J. Appl. Phys., **82**(2): 501–509 (1997).
- [58] R. Carminati et J.-J. Greffet. *Influence of dielectric contrast and topography on the near field scattered by an inhomogeneous surface*. J. Opt. Soc. Am. A, **12**(12): 2716–2725 (1995).
- [59] F. de Fornel, P. M. Adam, L. Salomon, J.-P. Goudonnet, A. Santenac, R. Carminati et J.-J. Greffet. *Analysis of image formation with a photon scanning tunneling microscope*. J. Opt. Soc. Am. A, **13**(1): 35–45 (1996).
- [60] D. Barchiesi, C. Girard, O. J. F. Martin, D. V. Labeke et D. Courjon. *Computing the optical near-field distributions around complex subwavelength surface structures: A comparative study of different methods*. Phys. Rev. E, **54**(4): 4285–4292 (1996).
- [61] L. Landau, E. Lifchitz, et L. Pitaevskii. *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon Press, Oxford, UK, 1984).
- [62] P. M. Morse et H. Feshbach. *Methods of Theoretical Physics* (McGraw-Hill, New York, USA, 1953). Part I, sect. 7.5.
- [63] R. Carminati, M. Nieto-Vesperinas et J.-J. Greffet. *Reciprocity of evanescent electromagnetic waves*. J. Opt. Soc. Am., **15**(3): 706–712 (1998).
- [64] Lord Rayleigh (J. W. Strutt). *On the dynamical theory of gratings*. Proc. R. Soc. London Ser. A, **79**: 399–416 (1907).
- [65] L. Rayleigh. *Theory of Sound* (Dover, New York, 1945).
- [66] A. Maradudin et D. Mills. *Scattering and absorption of electromagnetic radiation by a semi-infinite medium in the presence of roughness*. Phys. Rev. B, pp. 1392–1415 (1975).
- [67] G. S. Agarwal. *Interaction of electromagnetic waves at rough dielectric surfaces*. Phys. Rev. B, **15**(4): 2371–2383 (1977).
- [68] E. L. Church et J. M. Zavada. *Residual surface roughness of diamond-turned optics*. Appl. Opt., **14**: 1788 (1975).

- [69] J. C. Stover. *Optical Scattering. Measurement and Analysis* (Mac Graw Hill, New York, 1990).
- [70] D. Barchiesi et D. V. Labeke. *Application of Mie scattering of evanescent waves to scanning tunneling optical microscope theory*. J. Mod. Opt., **40**(7): 1239–1254 (1993).
- [71] D. Barchiesi et D. V. Labeke. *Scanning tunneling optical microscopy (STOM): Theoretical study of polarization effects with two models of tip*. Dans D. W. Pohl et D. Courjon, réds., *Near Field Optics*, tome 242 de *Series E: Applied Sciences*, pp. 179–188. NATO (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1993).
- [72] D. Barchiesi et D. V. Labeke. *A perturbative diffraction theory of a multilayer system: applications to near-field optical microscopy SNOM et STOM*. Ultramicroscopy, **57**: 196–203 (1995).
- [73] D. Barchiesi. *A 3-D multilayer model of scattering by nanostructures. Application to the optimisation of thin-coated nano-sources*. Optics Commun., **126**: 7–13 (1996).
- [74] F. Baida. *Microscope hybride : association d'un microscope optique en champ proche et d'un microscope à forces atomiques*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, France (1995).
- [75] D. Barchiesi et D. V. Labeke. *Une modélisation de l'influence de la métallisation des objets et de la forme des sondes en SNOM*. Microsc. Microanal. Microstruc., **5**(1): 1–10 (1994).
- [76] D. C. Champeney. *Fourier Transforms and their Physical Applications* (Academic Press, London, 1973).
- [77] R. Petit et M. Cadilhac. *Théorie électromagnétique du coupleur à prisme*. J. Optics (Paris), **8**(1): 41–49 (1977).
- [78] J. J. Stamnes. *Waves in focal region* (Hilger, Bristol, U.K., 1986).
- [79] R. Petit. *Electromagnetic Theory of Gratings*, tome 22 de *Topics in Current Physics* (Springer Verlag, Berlin, 1980).
- [80] D. Maystre. *Rigorous vector theories of diffraction gratings*. Dans E. Wolf, éd., *Progress in Optics XXI*, tome 22, pp. 1–66 (Elsevier, 1984).
- [81] M. Nevrière et P. Vincent. *Diffraction gratings as components for photon scanning tunneling microscope image interpretation*. Dans D. W. Pohl et D. Courjon, réds., *Near Field Optics*, tome 242 de *NATO ASI Series*, pp. 377–378. Arc et Senans, France (Kluwer Academics Publishers, 1993).
- [82] J.-C. Weeber, F. de Fornel, L. Salomon, E. Bourillot, P. Adam et J.-P. Goudonnet. *Computation of near field diffraction by a dielectric grating: A comparison with experiments*. Optics Commun., **119**: 23–29 (1995).
- [83] J.-C. Weeber, F. de Fornel et J.-P. Goudonnet. *Numerical study of the tip-sample interaction in the photon scanning tunneling microscope*. Optics Commun., **126**: 286–292 (1996).
- [84] J. C. Weeber, F. de Fornel et J.-P. Goudonnet. *Computation of the field diffracted by a local surface defect: application to tip-sample interaction in the photon scanning tunneling microscope*. J. Opt. Soc. Am. A, **13**(5): 944–951 (1996).
- [85] J.-J. Greffet. *Scattering of electromagnetic waves by rough dielectric surfaces*. Phys. Rev. B, **37**(11): 6436–6441 (1988).
- [86] F. I. Baida, D. V. Labeke et J.-M. Vigoureux. *Theoretical study of near-field surface plasmon excitation, propagation and diffraction*. Optics Commun., **171**: 317–331 (1999).
- [87] A. Messiah. *Mécanique Quantique* (Dunod, Paris, France, 1964).
- [88] M. Born et E. Wolf. *Principles of Optics, Seventh (Expanded) Edition* (Cambridge University Press, 1999).
- [89] J. V. Bladel. *Singular Electromagnetic Fields and Sources* (Clarendon Press, Oxford, 1991).
- [90] F. Pincemin, A. Sentenac et J.-J. Greffet. *Near field scattered by a dielectric rod below a metallic surface*. J. Opt. Soc. Am., **11** no 3: 1117–1127 (1994).
- [91] C. F. Bohren et D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983).
- [92] A. Marvin, F. Toigo et V. Celli. *Light scattering from rough surfaces: General incidence angle and polarization*. Phys. Rev. B, **11**: 2777–2782 (1975).
- [93] G. S. Agarwal. *Integral equation treatment of scattering from rough surfaces*. Phys. Rev. B, **14**: 846–848 (1976).
- [94] D. L. Mills. *Attenuation of surface polaritons by surface roughness*. Phys. Rev. B, **12**: 4036–4046 (1975).

- [95] R. Petit et J. Cadilhac. *Sur la diffraction D'une onde plane par un Réseau infiniment conducteur*. C. R. Acad. Sci. Paris B, **262**: 468–471 (1966).
- [96] A. G. Voronovich. *About the Rayleigh Hypothesis for the problem of sound scattering on rough free surfaces*. Dokl. Akad. Nauk. SSSR Geofiz., **273**: 85–89 (1983).
- [97] V. L. Tatarskii. *Relation between the Rayleigh equation in diffraction theory and the equation based on Green's formula*. J. Opt. Soc. Am., **12**(6): 1254–1260 (1995).
- [98] J.-J. Greffet et Z. Maassarani. *Scattering of electromagnetic waves by a grating: a numerical evaluation of the iterative-series solution*. J. Opt. Soc. Am. A, **7**(8): 1483–1493 (1990).
- [99] J.-J. Greffet, C. Baylard et P. Versaevael. *Diffraction of electromagnetic waves by crossed gratings: a series solution*. Opt. Lett., **17**(24): 1740–1742 (1992).
- [100] M. F. Pascual, W. Zierau, T. A. Leskova et A. A. Maradudin. *Surface electromagnetic waves in near-field optical microscopy*. Optics Commun., **155**: 351–360 (1998).
- [101] J. P. Perez. *Optique* (Masson, 1991).
- [102] J.-J. Greffet, A. Sentenac et R. Carminati. *Surface profile reconstruction using near-field data*. Optics Commun., **116**: 20–24 (1995).
- [103] B. Hecht, D. W. Pohl, H. Heinzelmann et L. Novotny. *'Tunnel' near-field optical microscopy: TNOM-2*. Dans O. Marti et R. Möller, réds., *Photons and local Probes*, pp. 93–107 (Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1995).
- [104] D. V. Labeke, F. Baida, D. Barchiesi et D. Courjon. *A theoretical model for the inverse scanning tunneling optical microscope (ISTOM)*. Optics Commun., **114**: 470–480 (1995).
- [105] D. V. Labeke, D. Barchiesi et F. Baida. *Optical characterization of nanosources used in scanning near-field optical microscopy*. J. Opt. Soc. Am. A, **12**: 695–703 (1995).
- [106] G. C. Sherman, J. J. Stamnes et E. Lalor. *Asymptotic approximations to angular spectrum representations*. J. Math. Phys., **17**: 760–776 (1976).
- [107] E. R. Mendez, J.-J. Greffet et R. Carminati. *On the equivalence between the illumination and collection modes of the scanning near-field optical microscope*. Optics Commun., **142**: 7–13 (1997).
- [108] D. V. Labeke, D. Barchiesi et F. Baida. *Optical characterization of nanosources used in scanning near-field optical microscopy*. J. Opt. Soc. Am. A, **12**(4): 695–703 (1995).
- [109] D. V. Labeke, F. Baida et J.-M. Vigoureux. *A theoretical study of near-field detection and excitation of surface plasmons*. Ultramicroscopy, **71**: 351–359 (1998).
- [110] F. Baida, D. V. Labeke et J.-M. Vigoureux. *Near-field surface plasmon microscopy: A numerical study of plasmon excitation, propagation, and edge interaction using a three-dimensional Gaussian beam*. Phys. Rev. B, **60**(11): 7812–7815 (1999).
- [111] G. Parent, D. V. Labeke et D. Barchiesi. *Fluorescence lifetime of a molecule near a corrugated interface: Application to near-field microscopy*. J. Opt. Soc. Am. A, **16**: 896–908 (1999).
- [112] U. C. Fischer et H. P. Zingsheim. *Submicroscopic contact imaging with visible light by energy transfer*. Appl. Phys. Lett., **40**(3): 195–197 (1982).
- [113] D. W. Pohl, U. C. Fischer et U. Dürig. *Scanning near-field optical microscopy (SNOM)*. J. Microscopy, **152**(3): 853–861 (1988).
- [114] R. C. Reddick, R. J. Warmack et T. L. Ferrell. *New form of scanning optical microscopy*. Phys. Rev. B, **39**(1): 767–770 (1989).
- [115] D. Courjon, K. Sarayedine et M. Spajer. *Scanning tunneling optical microscopy*. Optics Commun., **71**: 23–28 (1989).
- [116] D. W. Pohl. *Scanning near-field optical microscopy (SNOM)*. Dans T. Mulvey et C. J. R. Sheppard, réds., *Advances in Optical and Electron Microscopy*, pp. 243–312 (Academic Press, London, 1990).
- [117] D. W. Pohl. *Nano-optics and scanning near-field optical microscopy*. Scanning Tunneling Microscopy, **2**: 233–271 (1992).

- [118] D. Courjon et C. Bainier. *Near field microscopy and near field optics*. Rep. Prog. Phys., **57**(10): 989–1028 (1994).
- [119] A. Dereux. *Théorie de l'optique de champ proche*. Thèse de doctorat, Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix, Namur, Belgium (1991).
- [120] D. V. Labeke et D. Barchiesi. *Theoretical problems in scanning near-field optical microscopy*. Dans D. W. Pohl et D. Courjon, réds., *Near Field Optics*, tome 242 de *Series E: Applied Sciences*, pp. 157–178. NATO (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1993).
- [121] A. Dereux, J.-P. Vigneron, P. Lambin et A. A. Lucas. *Theory of near-field optics with applications to SNOM and optical binding*. Physica B, **175**: 65–67 (1991).
- [122] A. Dereux et D. W. Pohl. *The 90° prism edge as a model SNOM probe: Near-field photon tunneling and far-field properties*. Dans D. W. Pohl et D. Courjon, réds., *Near Field Optics*, tome 242 de *NATO ASI Series*, pp. 189–198. Arc et Senans, France (Kluwer Academic Publishers, 1993).
- [123] A. A. Lucas, H. Morawitz, G. R. Henry, J.-P. Vigneron, P. Lambin, P. H. Cutler et T. E. Feuchtwang. *Scattering-theoretic approach to elastic one-electron tunneling through localized barriers: Application to scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B, **37**: 10708–10720 (1988).
- [124] E. N. Economou. *Green's functions in quantum physics*, tome 7 de *Springer Series in Solid-State Science* (Springer Verlag, Berlin, Germany, 1983), second édition.
- [125] G. Arfken. *Mathematical methods for physicists* (Academic, New York, the USA, 1985), third édition.
- [126] R. Carminati. *Analyse de la formation des images en optique de champ proche*. Thèse de doctorat, École Centrale Paris, 92295 Chateaufort Malabry (1996).
- [127] A. Castiaux. *Modélisation du comportement du champ proche optique en microscopie et en interférométrie*. Thèse de doctorat, Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix, Namur, Belgique (1997).
- [128] O. Keller. *Local fields in the electrodynamics of mesoscopic media*. Physics Reports, **268**: 85–262 (1996).
- [129] J.-C. Weeber. *Diffraction en champ proche optique. Analyse des images de microscopies à effet tunnel photonique*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, France (1996).
- [130] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, réds. *Field theory* (Pergamon Press, London, 1960), third édition.
- [131] A. D. MacLachlan, R. D. Gregory et M. A. Ball. *A completer*. Mol. Phys., **7**: 119–124 (1963).
- [132] G. S. Agarwal. *Quantum electrodynamics in the presence of dielectrics and conductors. IV. General theory for spontaneous emission in finite geometry*. Phys. Rev. A, **12**(4): 1475–1497 (1975).
- [133] O. J. F. Martin, C. Girard et A. Dereux. *Generalized field propagator for electromagnetic scattering and light confinements*. Phys. Rev. Lett., **74**: 526–529 (1995).
- [134] O. Keller, M. Xiao et S. Bozhevolnyi. *Configurational resonances in optical near-field microscopy: a rigorous point-dipole approach*. Surf. Sci., **280**: 217–230 (1992).
- [135] A. D. Buckingham. *Long range interactions between molecules*. Advan. Chem. Phys., **12**: 107 (1967).
- [136] C. Mavroyannis. *Long range interaction between an atom and a surface*. Mol. Phys., **6**: 593–603 (1963).
- [137] E. Purcell et C. R. Pennypacker. *Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains*. Astro. J., **186**: 705–714 (1973).
- [138] N. B. Piller et O. J. F. Martin. *Increasing the performance of the coupled-dipole approximation: a spectral approach*. IEEE Trans. Antennas Propag., **46**: 1126–1137 (1998).
- [139] A. Dereux, C. Girard, O. J. F. Martin et M. Devel. *Optical binding in scanning probe microscopy*. Europhys. Lett., **26**(1): 37–42 (1994).
- [140] A. Dereux, J.-C. Weeber, E. Bourillot, J.-P. Goudonnet et C. Girard. *Progrès de l'interprétation de l'optique de champ proche*. Annales de Physique, France, **23**(C1): 27–34 (1998).
- [141] C. Girard et X. Bouju. *Coupled electromagnetic modes between a corrugated surface and a thin probe tip*. J. Chem. Phys., **95**: 2056–2064 (1991).

- [142] C. Girard et A. Dereux. *Optical spectroscopy of a surface at the nanoscale: A theoretical study in real space*. Phys. Rev. B, **49** no 16: 11344–11350 (1994).
- [143] C. Girard, A. Dereux et O. J. F. Martin. *Theory in near-field optics*. Dans O. Marti et R. Möller, réds., *Photons and Local Probes*, tome 300 de *Series E: Applied Sciences*, pp. 1–20. NATO (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995).
- [144] C. Girard. *Transmittance of subwavelength optical tunnel junction*. Phys. Rev. B, **58**: 12551–12554 (1998).
- [145] C. Girard, A. Dereux et C. Joachim. *Photonic transfer through subwavelength optical waveguides*. Europhys. Lett., **44**(6): 686–692 (1998).
- [146] O. Keller. *Tensor-product structure of a new electromagnetic propagator for nonlocal surface optics of metals*. Phys. Rev. B, **37**: 10588–10607 (1988).
- [147] O. Keller. *Propagator study of the selvedge field in linear and nonlinear nonlocal jellium optics*. Phys. Rev. B, **38**: 8041–8060 (1988).
- [148] O. J. F. Martin, A. Dereux et C. Girard. *An iterative scheme to compute exactly the total field propagating in dielectric structures of arbitrary shapes*. J. Opt. Soc. Am. A, **11**: 1073–1080 (1994).
- [149] O. J. F. Martin, C. Girard et A. Dereux. *Light confinement by subwavelength objects in near-field optics*. Helv. Phys. Acta, **10**: 12–13 (1995).
- [150] O. J. F. Martin, C. Girard, D. R. Smith et S. Schultz. *Generalized field propagator for arbitrary finite-size photonic band gap structures*. Phys. Rev. Lett., **82**: 315–318 (1999).
- [151] H. Metiu. *Surface enhanced spectroscopy*. Prog. Surf. Sci., **17**: 153–320 (1984).
- [152] J. B. Pendry, A. Prêtre, P. J. Rous et L. Martin-Moreno. *Causal-surface Green's function method*. Surf. Sci., **244**: 160–176 (1991).
- [153] F. Pincemin, A. A. Maradudin, A. D. Boardman et J.-J. Greffet. *Scattering of a surface plasmon by a surface defect*. Phys. Rev. B, **50**: 15261–15275 (1994).
- [154] J.-C. Weeber, C. Girard, J. Krenn, A. Dereux et J.-P. Goudonnet. *Near-field optical properties of localized plasmons around lithographically designed nanostructures*. J. Appl. Phys., **86**(5): 2576–2583 (1999).
- [155] J.-C. Weeber, A. Dereux, C. Girard, J. Krenn et J.-P. Goudonnet. *Plasmon polaritons of metallic nanowires for controlling submicron propagation of light*. Phys. Rev. B, **60**: 9061–9068 (1999).
- [156] C. Girard, O. J. F. Martin et A. Dereux. *Molecular lifetime changes induced by nanometer scale optical fields*. Phys. Rev. Lett., **75**: 3098–3111 (1995).
- [157] D. Pastré, P. Grossel et M. Troyon. *Fluorescence imaging in near-field optical microscopy: influence of the molecule excitation rate*. Optics Commun., **156**: 92–100 (1998).
- [158] G. Parent, D. V. Labeke et D. Barchiesi. *Surface imaging in near-field optical microscopy by using the fluorescence decay rate: a theoretical study*. J. of Microscopy, **194**: 281–290 (1999).
- [159] C. Henkel et V. Sandoghdar. *Single-molecule spectroscopy near structured dielectrics*. Optics Commun., **158**: 250–262 (1998).
- [160] A. Dereux, C. Girard et J.-C. Weeber. *Theoretical principles of near-field optical microscopies and spectroscopies*. J. Chem. Phys., **112**: 7775–7789 (2000).
- [161] C. Girard, A. Dereux, O. J. F. Martin et M. Devel. *Generation of optical standing waves around mesoscopic surface structures: Scattering and light confinement*. Phys. Rev. B, **52**: 2889–2898 (1995).
- [162] J.-C. Weeber, E. Bourillot, A. Dereux, J.-P. Goudonnet, Y. Chen et C. Girard. *Observation of light confinement effects with a near-field optical microscope*. Phys. Rev. Lett., **77**(27): 5332–5335 (1996).
- [163] H. Raether. *Surfaces plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, tome 111 de *Springer Tracts on Modern Physics* (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1988).
- [164] N. Kroo, J.-P. Thost, M. Völcker, W. Krieger et H. Walther. *Decay length of surface plasmons determined with a tunnelling microscope*. Europhys. Lett., **15**(3) (1991).
- [165] P. Dawson, F. de Fornel et J.-P. Goudonnet. *Imaging of surface plasmon propagation and edge interaction using a photon scanning tunnelling microscope*. Phys. Rev. Lett., **72**(8): 2927–2930 (1994).

- [166] U. C. Fischer et D. W. Pohl. *Observation of single-particle plasmons by near-field optical microscopy*. Phys. Rev. Lett., **62**(4): 458–461 (1989).
- [167] V. I. Safarov, V. A. Kosobukin, C. Hermann, G. Lampel, J. Peretti et C. Marlière. *Magneto-optical effects enhanced by surface plasmons in metallic multilayer films*. Phys. Rev. Lett., **73**(26): 3584–3587 (1994).
- [168] A. Bouhelier, T. Huser, J. M. Freyland, H. J. Güntherodt et D. W. Pohl. *Plasmon transmissivity and reflectivity of narrow grooves in a silver film*. J. Microscopy, **194**(Pt2/3): 571–573 (1999).
- [169] G. I. Stegeman, A. A. Maradudin et T. S. Rahman. *Refraction of a surface polariton by an interface*. Phys. Rev. B, **23**(6): 2576–2585 (1981).
- [170] R. F. Wallis, A. A. Maradudin et G. I. Stegeman. *Surface polariton reflection and radiation at end faces*. Appl. Phys. Lett., **42**: 764–766 (1983).
- [171] L. Novotny, B. Hecht et D. W. Pohl. *Interference of locally excited surface plasmons*. J. Appl. Phys., **81**(4): 1798–1806 (1997).
- [172] D. Barchiesi. *Optique* (Ellipses, Paris, France, 1998).
- [173] D. Barchiesi. *Modélisation des microscopes optiques en champ proche : STOM et SNOM. Optimisation et Spectroscopie*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté (1993).
- [174] J. W. Goodman. *Introduction à l'optique de Fourier et à l'holographie* (Masson, Paris, France, 1972).
- [175] V. Ronchi. *Resolving power of calculated and detected images*. J. Opt. Soc. Am., **51**: 458–460 (1961).
- [176] D. Barchiesi. *Pseudo modulation transfer function in reflection scanning near-field optical microscopy*. Optics Commun., **154**: 167–172 (1998).
- [177] F. de Fornel, P. M. Adam, L. Salomon, J.-P. Goudonnet et P. Guerin. *Effect of the coherence of the source on the images obtained with a photon scanning tunneling microscope*. Opt. Lett., **19**(14) (1994).
- [178] C. Vannier, C. Bainier et D. Courjon. *Isotropic incoherent scanning tunneling optical microscope (I2 STOM)*. Optics Commun., **175**: 83–88 (2000).
- [179] J.-J. Greffet et R. Carminati. *Relationship between the near-field speckle pattern and the statistical properties of a surface*. Ultramicroscopy, **61**: 43–50 (1995).
- [180] D. Charrat, D. Courjon, C. Bainier et L. Moulinier. *Analysis of optical near-field images by Karhunen–Loève transform*. Appl. Opt., **35**(20): 3853–3861 (1996).
- [181] M. Schrader et S. W. Hell. *Potential of confocal microscopes to resolve in the 50–100 nm range*. Appl. Phys. Lett., **69**(24): 3644–3646 (1996).
- [182] C. J. R. Sheppard, M. Gu et X. Q. Mao. *Three-dimensional coherent transfer function in a reflection-mode confocal scanning microscope*. Optics Commun., **81**(5): 281–284 (1991).
- [183] E. Wolf et M. Nieto-Vesperinas. *Analyticity of the angular spectrum amplitude of scattered fields and some of its consequences*. J. Opt. Soc. Am. A, **2**(6): 886–890 (1985).
- [184] F. I. Baida, D. Barchiesi et D. V. Labeke. *Near-field effects of focused illumination on periodic structures in scanning tunneling optical microscopy*. Opt. Lett., **24**(22): 1587–1589 (1999).
- [185] F. Pincemin, A. Sentenac et J.-J. Greffet. *Near field scattered by a dielectric row below a metallic surface*. J. Opt. Soc. Am. A, **11**(3): 1117–1127 (1994).
- [186] J.-P. Goudonnet, E. Bourillot, P. M. Adam, F. de Fornel, L. Salomon, P. Vincent, M. Nevière et T. L. Ferrel. *Imaging of test quartz gratings with a photon scanning tunneling microscope. experiment and theory*. J. Opt. Soc. Am. A, **12**(8): 1749–1764 (1995).
- [187] D. Courjon, C. Bainier et M. Spajer. *Imaging of submicron index variations by scanning optical tunneling*. J. Vac. Sci. Technol., **10**(B): 2436–2439 (1992).
- [188] S. Davy, D. Barchiesi, M. Spajer et D. Courjon. *Spectroscopic study of resonant dielectric structures in near-field*. European Physical Journal-Appl. Phys., **5**(3): 277–281 (1999).
- [189] F. de Fornel, L. Salomon, P. Adam, E. Bourillot et J.-P. Goudonnet. *Resolution of the photon scanning tunneling microscope: influence of physical parameters*. Ultramicroscopy, **42-44**: 422–429 (1992).

- [190] J. R. Krenn, J. C. Weeber, A. Dereux, E. Bourillot, J.-P. Goudonnet, B. Schider, A. Leitner et F. R. Aussenegg. *Direct observation of localized surface plasmon coupling*. Phys. Rev. B, **60**(7): 5029–5033 (1999).
- [191] D. Courjon, J.-M. Vigoureux, M. Spajer, K. Sarayeddine et S. Leblanc. *External and internal reflection near field microscopy: experiments and results*. Appl. Opt., **29**: 3734–3740 (1990).
- [192] R. U. Maheswari, H. Kadono et M. Ohtsu. *Power spectral analysis for evaluating optical near-field images of 20 nm gold particles*. Optics Commun., **131**: 133–142 (1996).
- [193] C. Girard et D. Courjon. *The role of scanning mode in near-field optical microscopy*. Surf. Sci., **382**: 9–18 (1997).
- [194] N. Bonnet. *On the use of correlation functions for improving the image signal-to-noise ratio*. Optik, **80**(3): 103–106 (1988).
- [195] D. Barchiesi, O. Bergossi, M. Spajer et C. Pieralli. *Image resolution in reflection scanning near-field optical microscopy using shear-force feedback: characterization with a spline and Fourier spectrum*. Appl. Opt., **36**(10): 2171–2177 (1997).
- [196] T. Gharbi et D. Barchiesi. *Local signal processing to evaluate resolution in SNOM images, using 1D wavelets*. Optics Commun., **177**: 85–93 (2000).
- [197] D. Barchiesi. *Application of Fourier algorithm to near field optical images: local resolution estimation*. Microsc. Microanal. Microstruct., **8**: 1–10 (1997).
- [198] D. Barchiesi, O. Bergossi, C. Pieralli et M. Spajer. *Reflection scanning near-field optical microscopy (R-SNOM) in constant height mode with a dielectric probe. Image interpretation and resolution for high topographic variations*. Ultramicroscopy, **71**: 361–370 (1998).
- [199] L. Cohen. *Time-frequency distribution – a review*. Dans Proc. IEEE, tome 77/7, pp. 941–981 (1989).
- [200] F. Auger et P. Flandrin. *Improving the readability of time frequency and time-scale representations by the reassignment method*. Dans Transactions on Signal processing, tome 43 de Proc. IEEE, pp. 1068–1089 (1995).
- [201] H. Wioand, O. Bergossi, S. Hudlet, K. Mackay et P. Royer. *Magneto-optical Faraday imaging with an apertureless scanning near field optical microscope*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., **5**: 289–295 (1999).
- [202] D. Barchiesi et T. Gharbi. *Wavelet analysis of near-field data and the resolution problems*. Eur. Phys. J. (Appl. Phys.), **5**: 297–301 (1999).
- [203] D. Barchiesi et T. Gharbi. *Local spectral information in the near field with wavelet analysis and entropy*. Appl. Opt., **38**(31): 6587–6596 (1999).
- [204] F. de Fornel. *Les ondes évanescentes* (Eyrolles, France, 1997), collection techniques et scientifique des télécommunications édition.
- [205] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber et E. Weibel. *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Appl. Phys. Lett., **40**: 178 (1982).
- [206] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber et E. Weibel. *Surface studies by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. Lett., **49**: 57–60 (1982).
- [207] G. Binnig et C. F. Quate. *Atomic force microscope*. Phys. Rev. Lett., **56** no 9: 930–933 (1986).
- [208] E. H. Synge. *Suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region*. Philosophical Magazine, **6**: 356–362 (1928).
- [209] G. A. Massey. *Microscopy and pattern generation with scanned evanescent waves*. Appl. Opt., **23** No 5: 658–660 (1984).
- [210] E. A. Ash et G. Nicholls. *Super-resolution aperture scanning microscope*. Nature (London), **237**: 510–52 (1972).
- [211] Y. Martin, C. C. Williams et H. K. Wickramasinghe. *Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100 Å scale*. J. Appl. Phys., **61**(10): 4723–4729 (1987).
- [212] G. M. McClelland, R. Erlandsson et S. Chiang. *Atomic force microscopy*. Rev. Prog. Qual. Non-Destr. Eval., **6B**: 1307–1314 (1987).

- [213] G. Meyer et N. Amer. *Novel optical approach to atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett., **53** no 12: 1045–1047 (1988).
- [214] S. Alexander, L. Hellmans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. K. Hansma, M. Lonmire et J. Gurley. *An atomic resolution atomic force microscope implemented using an optical level*. J. Appl. Phys., **65**: 164–167 (1989).
- [215] D. Zhong, K. Innis, V. Kjoller et B. Elings. *Fractured polymer/silica fiber surface by tapping mode atomic force microscopy*. Surf. Sci. Lett., **290**(1–2): 688–692 (1993).
- [216] J. P. Hansma, M. Radmacher, D. A. Walters, P. E. Hillner, M. Bezanilla, M. Fritz, D. Vie et H. G. Hansma. *Tapping mode atomic force microscopy in liquids*. Appl. Phys. Lett., **64**(13): 1738–1740 (1994).
- [217] C. A. J. Putman. *Tapping mode atomic force microscopy in liquid*. Appl. Phys. Lett., **64**(18): 2454–2456 (1994).
- [218] H. J. Güntherodt et R. Wiesendanger. *Scanning Tunneling Microscopy I*. Surface sciences (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1994).
- [219] C. Bai. *Scanning Tunneling Microscopy and its applications*. Surface Sciences 32 (Springer, Shanghai, China, 1995).
- [220] F. de Fornel, J.-P. Goudonnet, L. Salomon et E. Lesniewska. *An evanescent field optical microscope*. Proc. Soc. Phot-Opt. Instrum. Eng., **1139**: 77–84 (1989).
- [221] L. Salomon, F. de Fornel et J.-P. Goudonnet. *Sample-tip coupling efficiencies of the photon-scanning tunneling microscope*. J. Opt. Soc. Am. A, **8**(12): 2009–2015 (1991).
- [222] E. Betzig, P. L. Finn et J. S. Weiner. *Combined shear force and near-field scanning optical microscopy*. Appl. Phys. Lett., **60**(20): 2484–2486 (1992).
- [223] R. Toledo-Crow, P. C. Yang, Y. Chen et M. Vaez-Iravani. *Near-field differential scanning optical microscope with atomic force regulation*. Appl. Phys. Lett., **60**(24): 2957–2959 (1992).
- [224] K. Lieberman, N. Ben-ami et A. Lewis. *A fully integrated near-field optical, far-field optical, and normal-force scanned probe microscope*. Rev. Sci. Instrum., **67**(10): 3567 (1996).
- [225] H. Muramatsu, N. Chiba, T. Ataka, S. Ohta, A. Kusumi et M. Fujihira. *Scanning near-field optical/atomic force microscopy in liquids*. Thin Solid Films, **273**: 335 (1996).
- [226] K. Nakajima, H. Muramatsu, N. Chiba, T. Ataka et M. Fujihira. *Optical processing by scanning near-field optical/atomic force microscopy*. Thin Solid Film, **273**: 327 (1996).
- [227] M. A. Taubenblatt. *Lateral forces topography using tunneling microscopy with optical sensing of the tip position*. Appl. Phys. Lett., **54** no 9: 801–803 (1989).
- [228] P.-C. Yang, Y. Chen et M. Vaez-Iravani. *Attractive- mode atomic force microscopy with optical detection in an orthogonal cantilever/sample configuration*. J. Appl. Phys., **71**: 2499 (1992).
- [229] F. F. Froehlich et T. D. Milster. *Detection of probe dither motion in near-field scanning optical microscopy*. Appl. Optics, **34**(31): 7273 (1995).
- [230] B. Vohnsen, S. Bozhevolnyi et R. Olesen. *Study of shear force technique for near-field microscopy with an uncoated fiber tip*. Ultramicroscopy, **61**: 207 (1995).
- [231] U. Dürig, D. W. Pohl et F. Rohner. *Near-field optical-scanning microscopy*. J. Appl. Phys., **59**(10): 3318–3327 (1986).
- [232] U. C. Fischer, U. T. Dürig et D. W. Pohl. *Near field optical scanning microscopy in reflection*. Appl. Phys. Lett., **52**(4): 249–251 (1987).
- [233] J. A. Cline et M. Isaacson. *Probe-sample interactions in reflection near-field scanning optical microscopy*. Appl. Optics, **34**(22): 4869–4876 (1995).
- [234] B. Hecht, H. Heinzelmann et D. W. Pohl. *Near-field fluorescent imaging of single proteins*. Ultramicroscopy, **57**(2–3): 228–234 (1995).
- [235] B. Hecht, D. W. Pohl, H. Heinzelmann et L. Novotny. *'tunnel' near-field optical microscopy: TNOM-2*. Ultramicroscopy, **61**(1–4): 99–104 (1995).
- [236] A. Harootunian, E. Betzig, M. Isaacson et A. Lewis. *Super-resolution fluorescence near-field scanning microscopy*. Appl. Phys. Lett., **49**(11): 674–676 (1986).

- [237] M. Radmacher, P. E. Hillner et P. K. Hansma. *Scanning nearfield optical microscope using microfabricated probes*. Rev. Sci. Instrum., **65**(8): 2737–2738 (1994).
- [238] F. Baida, D. Courjon et G. Tribillon. *Combination of a fiber and a silicon nitride tip as a bifunctional detector; first results and perspectives*. Dans D. W. Pohl et D. Courjon, réds., *Near Field Optics*, tome 242 de *Series E: Applied Sciences*, pp. 71–78. NATO (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1993).
- [239] K. Lieberman et A. Lewis. *Simultaneous scanning tunneling and optical near-field imaging with a micropipette*. Appl. Phys. Lett., **62**(12): 1335–1337 (1993).
- [240] M. García-Parajo, E. Cambril et Y. Chen. *Simultaneous scanning tunneling microscope and collection mode scanning near-field optical microscope using gold coated optical fiber probes*. Appl. Phys. Lett., **65**(12): 1498–1500 (1994).
- [241] E. Betzig, M. Isaacson et A. Lewis. *Collection mode near-field scanning optical microscopy*. Appl. Phys. Lett., **51**(25): 2088–2090 (1987).
- [242] M. Vaez-Iravani, R. Toledo-Crow et Y. Chen. *Correlative imaging in scanning near-field optical microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A, **11**(4): 742–747 (1993).
- [243] E. L. Buckland, P. J. Moyer et M. A. Paesler. *Resolution in collection-mode scanning optical microscopy*. J. Appl. Phys., **73**(3): 1018–1028 (1996).
- [244] J. Grausem. *Analyse du champ proche optique inélastique : réalisation et applications d'une nanosonde pour la spectrométrie Raman*. Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (1998).
- [245] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner et R. L. Kostelak. *Breaking the diffraction barrier: optical microscopy on a nanometric scale*. Science Reprint Series, **251**: 1468–1470 (1991).
- [246] B. I. Yakobson et M. A. Paesler. *Tip optics for illumination NSOM: extended-zone approach*. Ultramicroscopy, **57**(2–3): 204–207 (1995).
- [247] C. Lienau, A. Richter, A. Klehr et T. Elsaesser. *Near-field scanning optical microscopy of polarization bistable laser diodes*. Appl. Phys. Lett., **69**(17): 2471–2473 (1996).
- [248] L. Salomon, F. de Fornel et P. M. Adam. *Analysis of the near-field and the far-field diffracted by a metallized grating at and beyond the plasmon resonance*. J. Soc. of Am. A, **16**: 2695–2703 (1999).
- [249] H. Bielefeldt, B. Hecht, S. Herminghaus, J. Mlynek et O. Marti. *Direct measurement of the field enhancement caused by surface plasmons with the scanning tunneling optical microscope*. Dans D. W. Pohl et D. Courjon, réds., *Near Field Optics*, tome 242 de *NATO ASI Series*, pp. 281–286. Arc et Senans, France (Kluwer Academic Publishers, 1993).
- [250] K.-B. Song, J.-E. Bae, K. Cho, S.-Y. Yim et S.-H. Park. *Near-field scanning photoluminescence measurements using an uncoated fiber tip: A potential high resolution diagnostic technique for semiconductor devices*. Appl. Phys. Lett., **73**(16): 2260–2262 (1998).
- [251] C. M. Finnie et P. W. Bohn. *Near-field photoluminescence of microcrystalline arsenic oxides produced in anodically processed gallium arsenide*. Appl. Phys. Lett., **74**(8): 1096–1098 (1999).
- [252] F. Mignard. *Microscopie optique en champ proche de dispositifs optoélectroniques intégrés*. Thèse de doctorat, Université Paris 7, France (1999).
- [253] M. Spajer, D. Courjon, K. Sarayeddine, A. Jalocha et J.-M. Vigoureux. *Microscopie en champ proche par réflexion*. J. Phys. (Paris), **1**: 1–12 (1991).
- [254] N. F. van Hulst, M. H. P. Moers, O. F. J. Noordman, T. Faulkner, F. B. Segerink, K. O. van der Werf, B. G. de Grooth et B. Bölger. *Operation of a scanning near field optical microscope in reflection in combination with a scanning force microscope*. SPIE, Scanning Probe Microscopies, **1639**: 36–43 (1992).
- [255] P. M. Adam, P. Royer, R. Laddada et J.-L. Bijeon. *Polarization contrast with an apertureless near field optical microscope*. Ultramicroscopy, **71**(1-4): 327–331 (1998).
- [256] M. Castagné, C. Prioleau et J. P. Fillard. *Optical properties of silicon-nitride atomic-force-microscopy tips in scanning tunneling optical microscopy: experimental study*. Appl. Optics, **34**(4): 703–708 (1995).
- [257] P. M. Adam, P. Royer, R. Laddada et J.-L. Bijeon. *Apertureless near field microscopy: influence of the illumination conditions on the image contrast*. Appl. Optics, **37**: 1814 (1998).

- [258] K. Lieberman, S. Harush, A. Lewis et R. Kopelman. *A light source smaller than the optical wavelength*. Science, **247**: 59–61 (1990).
- [259] A. Lewis et K. Lieberman. *Near-field optical imaging with a non-evanescently excited high-brightness light source of sub-wavelength dimensions*. Nature, **354**: 214–216 (1991).
- [260] V. Sandoghdar et J. Mlynek. *Prospects of apertureless SNOM with active probes*. J. Opt., **A**: 523–530 (1999).
- [261] A.-C. Boccara (1988). Contrat MRT N°88 P0249.
- [262] H. K. Wickramasinghe et C. C. Williams. *Apertureless near field optical microscope* (1990). US Patent N°4 947 034.
- [263] C. Adelmann. *Experiments on the depolarization near-field scanning optical microscope*. Appl. Phys. Lett., **74**(2): 179–181 (1999).
- [264] A. Madrazo, R. Carminati, M. Nieto-Vesperinas et J.-J. Greffet. *Polarization effects in the optical interaction between a nanoparticle and a corrugated surface: Implications for apertureless near-field microscopy*. J. Opt. Soc. Am. A, **15**: 109–119 (1998).
- [265] A. Madrazo et M. Nieto-Vesperinas. *Reconstruction of corrugated dielectric surfaces with a model of a photon scanning tunneling microscope: influence of the tip on the near field*. J. Opt. Soc. Am. A, **14**(3): 618–628 (1997).
- [266] L. Novotny, X. Bian et X. S. Xie. *Theory of nanometric tweezers*. Phys. Rev. Lett., **79**: 645–648 (1997).
- [267] L. Novotny, E. J. Sanchez et X. S. Xie. *Near-field optical imaging using metal tips illuminated by higher-order hermite-gaussian beams*. Ultramicroscopy, **71**: 21–29 (1998).
- [268] J. Jersch et K. Dickman. *Nanostructure fabrication using laser field enhancement in the near field of a scanning tunneling microscope tip*. Appl. Phys. Lett., **68**(6): 868–870 (1996).
- [269] A. V. Bragas, S. M. Landi et O. E. Martinez. *Laser field enhancement at the scanning tunneling microscope junction measured by optical rectification*. Appl. Phys. Lett., **72**(17): 2075–2077 (1998).
- [270] G. Wurtz, R. Bachelot, F. H'Dhili, P. Royer, C. Triger, C. Ecoffet et D. J. Lougnot. *Photopolymerization induced by optical field enhancement in the vicinity of a conducting tip under laser illumination*. Jpn. J. Appl. Phys., **39**: L98–L100 (2000).
- [271] N. García et M. Nieto-Vesperinas. *Theory for the apertureless near-field optical microscope: image resolution*. Appl. Phys. Lett., **66**(25): 3399–3400 (1995).
- [272] R. Bachelot, P. Gleyzes et A.-C. Boccara. *Near-field optical microscope based on local perturbation of a diffraction spot*. Opt. Lett., **20**(18): 1924–1926 (1995).
- [273] A. Lahrech, R. Bachelot, P. Gleyzes et A.-C. Boccara. *Infrared-reflection-mode near-field microscopy using an apertureless probe with a resolution of $\lambda/600$* . Opt. Lett., **21**(17): 1315–1317 (1996).
- [274] S. Kawata, Y. Inouye et T. Sugiura. *Near-field scanning optical microscope with a laser trapped probe*. Jpn. J. App. Phys., **33**: L1725–L1727 (1994).
- [275] T. Sugiura, T. Okada, Y. Inouye, O. Nakamura et S. Kawata. *Gold-bead scanning near-field optical microscope with laser-force position control*. Opt. Lett., **22**(22): 1663–1665 (1997).
- [276] H. Wioland, O. Bergossi, S. Hudlet, K. Mackay et P. Royer. *Magneto-optical Faraday imaging with an apertureless scanning near-field optical microscope*. Eur. Phys. Jour., (Appl. Phys.), **5**: 289–295 (1999).
- [277] M. Specht, J. D. Pedarnig, W. M. Heckl et T. W. Hänsch. *Scanning plasmon near-field microscope*. Phys. Rev. Lett., **68**(4): 476–479 (1992).
- [278] T. J. Silva, S. Schultz et D. Weller. *Scanning near-field optical microscope for the imaging of magnetic domains in optically opaque materials*. Appl. Phys. Lett., **65**: 658 (1994).
- [279] H. Muramatsu, N. Chiba, N. Yamamoto, K. Homma, T. Ataka, M. Shigeno, H. Monobe et M. Fujihira. *Multi-functional SNOM/AFM probe with accurately controlled low spring constant*. Ultramicroscopy, **71**(1-4): 73–79 (1998).
- [280] N. S. Kapany et J. J. Burke. *Optical Waveguides* (Academic Press, New York & London, 1972).
- [281] E. L. Buckland, P. J. Moyer et M. A. Paesler. *Resolution in collection-mode scanning optical microscopy*. J. Appl. Phys., **73**(3): 1018–1028 (1993).

- [282] L. Novotny et D. Pohl. *Light confinement in scanning near-field optical microscopy*. Ultramicroscopy, **61**(1-4): 1–16 (1995).
- [283] A. Roberts. *Small-hole coupling of radiation into a near-field probe*. J. Appl. Phys., **70** no 8: 4045–4049 (1991).
- [284] B. Knoll et F. Keilmann. *Electromagnetic fields in the cutoff regime of tapered metallic waveguides*. Opt. Commun., **162**: 177–181 (1999).
- [285] A. Castiaux, H. U. Danzebrink et X. Bouju. *Glass and silicon probes: A comparative theoretical study for near-field optical microscopy*. J. Appl. Phys., **94**(1): 52–57 (1998).
- [286] H. U. Danzebrink, A. Castiaux, C. Girard, X. Bouju et G. Wilkening. *Transmission scanning near-field optical microscopy with uncoated silicon tips*. Ultramicroscopy, **71**(1-4): 371–377 (1998).
- [287] X. Bouju, A. Dereux, J.-P. Vigneron et C. Girard. *Scattering of electromagnetic waves by silicon nitride tips*. J. Vac. Sci. Technol., **B 14**(2): 816–819 (1996).
- [288] A. Vollkopf, O. Rudow, T. Leinhos, C. Mihalcea et E. Oesterschulze. *Modified fabrication process for aperture probe cantilevers*. J. Microscopy, **194**(2-3): 344–348 (1999).
- [289] L. Novotny, D. W. Pohl et P. Regli. *Light propagation through nanometer-sized structures: the two-dimensional-aperture scanning near-field optical microscope*. J. Opt. Soc. Am. A, **11**(6): 1768–1779 (1994).
- [290] G. Parent. *Phénomènes transitoires en optique de champ proche : durée de vie de fluorescence et propagation d'impulsions dans des mésostructures*. Thèse de doctorat, Univ. Franche-Comté, Besançon, France (1999).
- [291] L. Novotny, D. W. Pohl et B. Hecht. *Scanning near-field optical probe with ultrasmall spot size*. Opt. Lett., **20**(9): 970–972 (1995).
- [292] T. Pangaribuan, K. Yamada, S. Jiang, H. Ohsawa et M. Ohtsu. *Reproducible fabrication technique of nanometric tip diameter fiber probe for photon scanning tunneling microscope*. Jpn. J. Appl. Phys., **31**(9A): L1302–L1304 (1992).
- [293] M. Ashino et M. Ohtsu. *Fabrication and evaluation of a localized plasmon resonance probe for near-field optical microscopy/spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., **72**(11): 1299–1301 (1998).
- [294] B. Hillerich et J. Guttman. *Deterioration of taper lens performance due to taper asymmetry*. J. Lightwave Technol., **7**: 99–104 (1989).
- [295] M. A. Paesler et P. J. Moyer. *Near-Field Optics: Theory, Instrumentation and Applications* (Wiley-Interscience, New York, 1996).
- [296] G. A. Valaskovic, M. Holton et G. H. Morrison. *Parameter control, characterization, and optimization in the fabrication of optical fiber near-field probes*. Appl. Opt., **34**(7): 1215–1228 (1995).
- [297] S. Madsen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, J. M. Hvam et S. J. Smith. *Optimizing the fabrication of aluminum-coated fiber probes and their application to optical near-field lithography*. Ultramicroscopy, **71**(1–4): 65–71 (1998).
- [298] M. Ohtsu. *Progress of high-resolution photon scanning tunneling microscopy due to a nanometric fiber probe*. IEEE Journal of Lightwave Technology, **13**(7): 1200–1221 (1995).
- [299] D. Mulin, D. Courjon, J.-P. Malugani et B. Gauthier-Manuel. *Use of solid electrolytic erosion for generating nano-aperture near-field collectors*. Appl. Phys. Lett., **71**(4): 437–439 (1997).
- [300] J. A. Veerman, A. M. Otter, L. Kuipers et N. F. van Hulst. *High definition aperture probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion beam milling*. Appl. Phys. Lett., **72**(24): 3115–3117 (1998).
- [301] T. Leinhos, O. Rudow, M. Stopka, A. Vollkopf et E. Oesterschulze. *Coaxial probes for scanning near-field microscopy*. J. Microscopy, **194**(2/3): 349–352 (1999).
- [302] A. Lewis et K. Lieberman. *Near-field optical imaging with a non-evanescently excited high-brightness light source of sub-wavelength dimensions*. Nature, **354**(6350): 214 (1991).
- [303] H. Stürmer, J. M. Köhler et T. M. Jovin. *Microstructured polymer tips for scanning near-field optical microscopy*. Ultramicroscopy, **71**(1-4): 107–110 (1998).
- [304] H. Gottlich et W. M. Heckl. *A novel probe for near field optical microscopy based on luminescent silicon*. Ultramicroscopy, **61**: 145–153 (1995).

- [305] V. Sandoghdar et J. Mlynek. *Prospects of apertureless SNOM with active probes*. J. Opt. A: Pure Appl. Opt., pp. 523–530 (1999).
- [306] L. Thiéry, N. Marini, J.-P. Prenel, M. Spajer, C. Bainier et D. Courjon. *Temperature profile measurements of near-field optical microscopy fiber tips by means of sub-micronic thermocouple*. Int. J. Therm. Sci., **39**(4): 519–525 (2000).
- [307] M. Stähelin, M. A. Bopp, G. Tarrach, A. J. Meixner et I. Zschokke-Gränacher. *Temperature profile of fiber tips used in scanning near-field optical microscopy*. Appl. Phys. Lett., **68**(19): 2603–2605 (1996).
- [308] R. Stöckle, N. Schaller, V. Deckert, C. Fokas et R. Zenobi. *Brighter near-field optical probes by means of improving the optical destruction threshold*. J. Microscopy, **194**(2/3): 178–182 (1999).
- [309] K. T. Flaming et D. G. Brown. *Advanced Micropipette Technique for Cell Physiology* (Wiley Interscience, Chichester, UK, 1986).
- [310] N. Essaidi, Y. Chen, V. Kottler, E. Cambril, C. Mayeux, N. Ronarch et C. Vieu. *Fabrication and characterization of optical-fiber nanoprobe for scanning near-field optical microscopy*. Appl. Opt., **37**(4): 609–615 (1998).
- [311] A. Sayah, C. Philipona, P. Lambelet, M. Pfeffer et F. Marquis-Weible. *Fiber tips for scanning near field optical microscopy fabricated by normal and reverse etching*. Ultramicroscopy, **71**: 59–63 (1998).
- [312] P. Hoffmann, B. Dutoit et R. Salaté. *Comparison of mechanically drawn and protection layer chemically etched optical fiber tips*. Ultramicroscopy, **61**: 165–170 (1995).
- [313] Y. H. Chuang, K. G. Sun, C. J. Wang, J. Y. Huang et C. L. Pan. *A simple chemical etching technique for reproducible fabrication of robust scanning near-field fiber probes*. Rev. Sci. Instrum., **69**: 2 (1998).
- [314] T. Saiki et K. Matsuda. *Near-field optical fiber probe optimized for illumination-collection hybrid mode operation*. Appl. Phys. Lett., **74**(19): 2773–2775 (1999).
- [315] T. Matsumoto et M. Ohtsu. *Fabrication of a fiber probe with nanometric protrusion for near-field optical microscopy by a novel technique of three-dimensional nanophotolithography*. J. Lightwave Technol., **14**(10): 2224–2230 (1996).
- [316] T. Yatsui, M. Kourogi et M. Ohtsu. *Increasing throughput of a near-field optical probe over 1000 times by the use of a triple-tapered structure*. Appl. Phys. Lett., **73**(15): 2090–2092 (1998).
- [317] A. Kim, T. David, E. Bourillot, S. Emonin, P. Papadopoulos, J.-P. Goudonnet et G. Kotrotsios. *Reproducible optical fiber tips for photon scanning tunneling microscopy with very small ($< 5^\circ$) cone angle*. J. L. T., **16**: 7 (1998).
- [318] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert, R. Zenobi, B. Sick, B. Hecht et U. P. Wild. *High-quality near-field optical probes by tube etching*. Appl. Phys. Lett., **75**(2): 160–162 (1999).
- [319] P. Lambelet, A. Sayah, M. Pfeffer, C. Pilipona et F. Marquis-Weible. *Chemically etched fiber tips for near-field optical microscopy: a process for smoother tips*. Appl. Opt., **37**: 31 (1998).
- [320] T. Pagnot et C. Pieralli. *Fabrication of multimode fiber tapers with a high reproducibility of the subwavelength extremity size: application to scanning near-field optical microscope probes*. Optics Commun., **132**: 161–169 (1996).
- [321] K. E. Petersen. *Silicon as a mechanical material*. Proc. IEEE, **70**: 420–457 (1982).
- [322] B. Schwartz et H. Robbins. *Chemical etching of silicon*. J. Electrochem. Soc.: J. Solid. St. Technol., **123**(12): 1903–1909 (1976).
- [323] O. Yaradou. *Simulation, conception et caractérisation de microcathodes à émission de champ sur arséniure de gallium. Intégration d'une grille de commande*. Thèse de doctorat, Univ. des Sciences et Technologies de Lille (USTL), Lille, France (2000).
- [324] S. Adachi et H. Kawaguchi. *Chemical etching characteristics of (001) InP*. J. Electrochem. Soc., **128**(6): 1342 (1981).
- [325] H. U. Danzebrink, O. Ohlsson et G. Wilkening. *Fabrication and characterization of optoelectronic near-field probes based on a SFM cantilever design*. Ultramicroscopy, **61**: 131–138 (1995).
- [326] R. Bachelot. *Etude et réalisation d'un microscope optique en champ proche utilisant une sonde sans ouverture*. Thèse de doctorat, Université Paris VII, Paris, France (1996).

- [327] H. Wioland. *Étude en champ proche d'effets optiques et magneto-optiques par microscopie locale à sondes diffusantes*. Thèse de doctorat, Univ. Technol. Troyes, France (2000).
- [328] R. Bachelot, P. Gleyzes et A. C. Boccara. *Reflection mode scanning near-field optical microscopy using an apertureless metallic tip*. Appl. Opt., **20**: 1994 (1997).
- [329] A. J. Melmed. *The art and science and other aspects of making sharp tips*. J. Vac. Sci. Technol., **9**: 601 (1991).
- [330] H. Lemke, T. Göddenhenrich, U. Hartmann et C. Heiden. *Improved microtips for scanning probe microscopy*. Rev. Sci. Instrum., **61**: 2538 (1990).
- [331] J. P. D. Hartog. *Mechanical vibrations*, pp. 47–69 (Dover, 1988).
- [332] S. P. Timoshenko. *Résistance des matériaux*, p. 400 (Dunod Technique, 1981).
- [333] V. Féodosiev. *Résistance des matériaux*, p. 517 (Editions MIR, Moscou, URSS, 1976).
- [334] G. Wurtz. *Développement d'un microscope optique en champ proche utilisant une sonde métallique*. Thèse de doctorat, Univ. Technol. Troyes (2000).
- [335] R. Bachelot, P. Gleyzes et A.-C. Boccara. *Influence of both repulsive and attractive force fields in tapping mode atomic force microscopy*. Probe Microscopy, **1**: 89–97 (1997).
- [336] A. Lahrech, R. Bachelot, P. Gleyzes et A.-C. Boccara. *Infrared near-field imaging of implanted semiconductors: Evidence of a pure dielectric contrast*. Appl. Phys. Lett., **71**: 575–577 (1997).
- [337] Y. F. Lu, Z. H. Mai, G. Quiu et W. K. Chim. *Laser-induced nano-oxidation on hydrogen-passivated*. Appl. Phys. Lett., **75**: 2359–2361 (1999).
- [338] D. W. Blodgett et J. B. Spicer. *Detection of ultrasound using an apertureless near-field scanning optical microscope*. Appl. Phys. Lett., **74**: 3735–3737 (1999).
- [339] L. Aigouy, S. Grésillon, A. Lahrech, A.-C. Boccara, J.-C. Rivoal, V. Mathet, C. Chappert, J.-P. Jamet et J. Ferré. *Apertureless scanning near-field magneto-optical microscopy of magnetic multilayers*. J. of Microscopy, **194**: 295 (1999).
- [340] R. Bachelot, G. Wurtz et P. Royer. *An application of the apertureless scanning near-field optical microscopy: imaging a GaAlAs laser diode in operation*. Appl. Phys. Lett., **73**(23): 3333–3335 (1998).
- [341] C. Gehin. *La piézoélectricité*. Dans *Exposé général sur la piézoélectricité*, État de l'art, capteurs piézoélectriques (Laboratoire de Mesures en Ferroélectricité et Optique d'Annecy, 1994).
- [342] Quartz & Silice, Saint-Gobain, France. *Céramiques piézoélectriques*, catalogue 2/1/203f édition (1997).
- [343] L. Eyraud. *Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité* (Gauthier-Villars, Paris, France, 1969).
- [344] R. Chaléat. *Mécanique des milieux déformables*. Rapport technique, ENSMM, Besançon, France (1978).
- [345] L. Eyraud et M. Brissaud. *Le transducteur piézoélectrique - théorie - fonctionnement - caractérisation*. Rapport technique, INSA, cours d'énergétique, Lyon, France (XX).
- [346] R. Bourquin. *Applications de la piézoélectricité*. Rapport technique, ENSMM, option Électronique et capteurs, Besançon, France (1995).
- [347] L. Lebrun. *Étude de moteurs piézoélectriques ultrasonores*. Thèse de doctorat, INSA, thèse de doctorat en acoustique, Lyon, France (1995).
- [348] R. L. Letty. *Conception de moteurs piézoactifs à l'aide de la modélisation*. Thèse de doctorat, INSA, thèse de doctorat en acoustique, Lyon, France (1994).
- [349] D. Certon, F. Levassort, A. Nguyen et F. Patat. *Piézo-composites de connectivité 1–3 : du mode d'épaisseur aux modes latéraux*. Dans *Matériaux et composants piézo-pyro-ferroélectriques et leurs applications*, Actes des 3èmes journées d'études (Société de Electriciens et Electroniciens (SEE), Limoges, France, 1996).
- [350] R. Duffait, P. Wurmsdobler, C. E. Hassani, H. Aikyo, A. Nguyen-Dinh et E. Lacaze. *Moteur piézoélectrique à transducteur à couplage longitudinal*. Dans *Matériaux et composants piézo-pyro-ferroélectriques et leurs applications*, Actes des 3èmes journées d'études (Société de Electriciens et Electroniciens (SEE), INSA, Lyon, France, 1999).

- [351] E. H. Syngé. *An application of piezo-electricity to microscopy*. Phil. Mag. 1932, **S7 vol 13 No 83**: 297–300 (1932).
- [352] P. Günther, U. C. Fischer et K. Dransfeld. *Scanning near-field acoustic microscopy*. Appl. Phys. B, **48**: 89–21 (1989).
- [353] K. Karrai et R. D. Grober. *Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes*. Appl. Phys. Lett., **66**(14): 1842–1844 (1995).
- [354] A. G. T. Ruiter, J. A. Veerman, K. O. van der Werf et N. F. van Hulst. *Dynamic behavior of tuning fork shear-force feedback*. Appl. Phys. Lett., **71**(1): 28–30 (1997).
- [355] W. H. J. Rensen, N. F. van Hulst, A. G. T. Ruiter et P. E. West. *Atomic steps with tuning-fork-based noncontact atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett., **75**: 1640 (1999).
- [356] H. Edwards, L. Taylor, W. Duncan et A. J. Melmed. *Fast, high-resolution atomic force microscopy using a quartz tuning fork as actuator and sensor*. J. Appl. Phys., **82**(3): 980 (1997).
- [357] M. Todorovic et S. Schultz. *Miniature high-sensitivity quartz tuning fork alternating gradient magnetometry*. Appl. Phys. Lett., **73**: 3595 (1998).
- [358] K. Karrai et R. D. Grober. *Tip-sample distance control for near-field scanning optical microscopes*. Dans *Proc. SPIE*, tome 2535, p. 69 (1995).
- [359] C. Obermüller, A. Deisenrieder, G. Abstreiter, K. Karrai, S. Grosse, S. Manus, J. Feldmann, H. Lipsanen, M. Sopanen et J. Ahopelto. *Pauli-blocking imaging of single strain-induced semiconductor quantum dots*. Appl. Phys. Lett., **74**: 3200 (1999).
- [360] C. Obermüller, A. Deisenrieder, G. Abstreiter, K. Karrai, S. Grosse, S. Manus, J. Feldmann, H. Lipsanen et M. S. and J. Ahopelto. *Mechanical nano-manipulation of single strain-induced semiconductor quantum dot*. Appl. Phys. Lett., **75**: 358–360 (1999).
- [361] D. Sarid. *Scanning Force Microscopy*. Oxford Series (Oxford University Press, Oxford England, 1991).
- [362] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press, Oxford, UK, 1985).
- [363] G. Nomarski. *Microinterféromètre différentiel à ondes polarisées*. J. Phys. and Radium, **16**: 9S–13S (1955).
- [364] C. Schonenberger et S. F. Alvarado. *A differential interferometer for force microscopy*. Rev. Sci. Instrum., **60**: 3131–3134 (1989).
- [365] M. J. Gregor, P. G. Blome, J. Schöfer et R. G. Ulbrich. *Probe-surface interaction in near-field optical microscopy: The nonlinear bending force mechanism*. Appl. Phys. Lett., **68**(3): 307–309 (1996).
- [366] K. Karrai et I. Tiemann. -. Phys. Rev. B (2000).
- [367] T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne et D. Rugar. *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. J. Appl. Phys., **69**: 668 (1991).
- [368] F. J. Giessibl. *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett., **73**: 3956 (1998).
- [369] W. A. Atia et C. C. Davis. *A phase-locked shear-force microscope for distance regulation in near-field optical microscopy*. Appl. Phys. Lett., **70**(4): 405–407 (1997).
- [370] R. D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. Kindlemann, J. Hespanha, S. Morse, K. Karrai, I. Tiemann et S. Manus. *Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks*. Rev. Sci. Instrum., **71**(7): 2776–2780 (1999).
- [371] A. V. Oppenheim et A. S. Willsky. *Signals and Systems*, chapitre 11 (Prentice Hall, New Jersey, 1983). Problem 9.
- [372] J.-P. Fillard. *Near Field Optics and Nanoscopy* (World Scientific, Singapore, 1996).
- [373] M. A. Paesler et P. J. Moyer. *Near-field Optics: Theory, Instrumentation, and Applications* (Wiley and Sons, Chichester, 1996).
- [374] M. Ohtsu. *Near field Nano/Atom Optics and Technology* (Springer Verlag, Tokyo, Japan, 1998).

- [375] L. Salomon, C. Charbonnier, F. de Fornel, P. M. Adam, P. Guerin et F. Carcenac. *Near-field study of mesoscopic Au periodic samples. Effect of the polarisation and comparison between different imaging modes*. Phys. Rev. B, **6** (2000).
- [376] P. J. Valle, J.-J. Greffet et R. Carminati. *Optical contrast, topographic contrast and artifacts in illumination-mode scanning near-field optical microscopy*. J. Appl. Phys., **86**(1): 648–656 (1997).
- [377] S. Grésillon. *Microscopie optique en champ proche en transmission avec une sonde métallique : exaltation de champ et spectroscopie de nanoparticules*. Thèse de doctorat, Université Paris 6 (1999).
- [378] J. Azoulay, A. Débarre, A. Richard et P. Tchéno. *Optical contrast in aperturless microscopy*. Appl. Opt., **39**(1): 129–134 (2000).
- [379] C. E. Jordan, S. J. Stranick, L. J. Richter et R. R. Cavanagh. *Removing optical artifacts in near-field scanning optical microscopy by using a three-dimensional scanning mode*. J. Appl. Phys., **86**(5): 2785–2789 (1999).
- [380] A. G. Choo, H. E. Jackson, U. Thiel, G. N. D. Brabander et J. T. Boyd. *Near field measurements of optical channel waveguides and directional couplers*. Appl. Phys. Lett., **65**(8): 947–949 (1994).
- [381] R. Cella, B. Mersali, F. Barthe et C. Licoppe. *Etude modale de puits quantiques en champ proche*. Dans XVème J.N.O.G. (1995).
- [382] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade et J. N. Winn. *Photonic Crystal* (Princeton University Press, Princeton, the USA, 1995).
- [383] G. H. V. Rhodes, J. M. Pomeroy, T. F. Krauss, M. S. Ünlü et B. B. Goldberg. *Imaging of spatial modes of one dimensional photonic band gap devices using near-field scanning optical microscopy*. Dans Proceeding of ISDRS'97 (Charlottesville, VA, 1997).
- [384] D. Mulin, M. Spajer, D. Courjon, F. Carcenac et Y. Chen. *Near-field probing control of optical propagation in bidimensional guiding mesostructures*. J. Appl. Phys., **87**(1): 534–537 (2000).
- [385] S. Weiss. *Fluorescence spectroscopy of single biomolecules*. Science, **283**: 1676–1683 (1999).
- [386] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure I Spectra of diatomic molecules; II Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules; III Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules* (Van Nostrand, New York, the USA, 1950 and 1966).
- [387] F. P. Schäfer, réd. *Principles of dye laser operation* (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1973).
- [388] W. E. Moerner, réd. *Persistent spectral hole-burning: science and applications* (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1988).
- [389] W. E. Moerner et M. Orrit. *Illuminating molecules in condensed matter*. Science, **283**: 1670–1676 (1999).
- [390] A. D. Mehta, M. Rief, J. A. Spudich, D. A. Smith et R. M. Simmons. *Single-molecule biomechanics with optical methods*. Science, **283**: 1690–1694 (1999).
- [391] J. K. Gimzewski et C. Joachim. *Nanoscale science of single molecules using local probes*. Science, **283**: 1686–1688 (1999).
- [392] S. Nie et R. N. Zare. *Optical detection of single molecules*. Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct., **26**: 567–596 (1997).
- [393] X. S. Xie et J. K. Trautman. *Optical studies of single molecules at room temperature*. Ann. Rev. Phys. Chem., **49**: 441–480 (1998).
- [394] J. Köhler. *Magnetic resonance of a single molecular spin*. Physics Reports, **310**: 261 (1999).
- [395] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit et U. P. Wild, réds. *Single-molecule optical detection, imaging and spectroscopy* (VCH, 1997).
- [396] T. Bashé, W. E. Moerner, M. Orrit et H. Talon. *Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid*. Phys. Rev. Lett., **69**(10): 1516–1519 (1992).
- [397] S. Brasselet et W. E. Moerner. *Fluorescence behavior of single-molecule pH sensors*. Single Molecules, **1**: 15–21 (2000).
- [398] J. Azoulay, A. Débarre et P. Tchéno. *Field enhancement and apertureless near-field optical spectroscopy of single molecules*. J. Microscopy, **194**: 486–490 (1999).

- [399] A. B. Myers, P. Tchenio, M. Z. Zgierski et W. E. Moerner. *Vibronic spectroscopy of individual molecules in solid*. J. of Phys. Chem., **98**: 10377 (1994).
- [400] C. Obermuller, A. Deisenrieder, C. Abstreiter, K. Karrai, S. Grosse, S. Manus, J. Feldmann, H. Lipsanen, M. So-panen et J. Ahopelto. *Single-molecule microscopy on model membranes reveals anomalous diffusion*. Biophysical Journal, **73**: 1073–1080 (1997).
- [401] A. G. T. Ruiter, J. A. Veerman, M. F. Garcia-Parajo et N. F. van Hulst. *Single molecule rotational and translational diffusion observed by near-field scanning optical microscopy*. J. Phys. Chem. A, **101**: 7318–7323 (1997).
- [402] T. Ha, A. Y. Ting, J. Liang, A. A. Deniz, P. G. S. D. S. Chemla, et S. Weiss. *Temporal fluctuations of fluorescence resonance energy transfer between two dyes conjugated to a single protein*. Chemical-Physics, **247**: 107–118 (1999).
- [403] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. C. Martin et R. A. Keller. *Alterations of single molecule fluorescence lifetimes in near-field optical microscopy*. Science, **265**: 364–367 (1994).
- [404] J. Azoulay, A. Débarre, A. Richard et P. Tchéno. *Quenching and enhancement of single molecule fluorescence under metallic and dielectric tips*. Euro. Phys. Lett. (2000).
- [405] W. E. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irngartinger et U. P. Wild. *Near-field optical spectroscopy of individual molecules in solids*. Phys. Rev. Lett., **73** no **20**: 2764–2767 (1994).
- [406] E. J. Sanchez, L. Novotny et X. Sunney-Xie. *Near-field fluorescence microscopy based on two-photon excitation with metal tips*. Phys. Rev. Lett., **82**: 4014–4017 (1999).
- [407] J. Grausem, B. Humbert, A. Burneau et J. Oswald. *Subwavelength Raman spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., **70**(13): 1671 (1997).
- [408] Grausem, B. Humbert, M. Spajer, D. Courjon, A. Burneau et J. Oswald. *Near field Raman spectroscopy*. J. Raman Spectrosc., **30**: 833 (1999).
- [409] A. H. L. Rosa, B. I. Yakobson et H. D. Hallen. *Origins and effects of thermal processes on near field optical probes*. Appl. Phys Lett., **67**(18): 2597 (1995).
- [410] C. L. Jahncke, M. A. Paesler et H. D. Hallen. *Raman imaging with near field scanning optical microscopy*. Appl. Phys. Lett., **67**(17): 2483 (1995).
- [411] C. L. Jahncke, H. D. Hallen et M. A. Paesler. *Nano-Raman spectroscopy and imaging with a near field scanning optical microscope*. J. Raman Spectrosc., **27**: 579 (1996).
- [412] Y. Narita, T. Tadokoro, T. Ikeda, T. Saiki, S. Mononobe et M. Ohtsu. *Field Raman spectral measurement of polydiacetylene*. Appl. Spectrosc., **52**(9): 1141 (1998).
- [413] D. Zeisel, V. Deckert, R. Zenobi et T. Vo-Dinh. *Near-field surface enhanced Raman spectroscopy of dye molecules adsorbed on silver island films*. Chem. Phys. Lett., **283**: 381–385 (1998).
- [414] S. Nie et S. R. Emory. *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering*. Science, **275**: 1102 (1997).
- [415] S. R. Emory et S. Nie. *Near field surface-enhanced Raman spectroscopy on single silver nanoparticles*. Anal. Chem., **69**(14): 2631 (1997).
- [416] S. Webster, D. N. Batchelder et D. A. Smith. *Submicron resolution measurement of stress in silicon by near-field Raman spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., **72**(12): 1478 (1998).
- [417] I. D. Wolf, J. Jimenez, J. P. Landesman, C. Frigeri, P. Braun, E. D. Silva et E. Calvet. *New developments in optical spectroscopy for the characterization of semiconductor devices*. Program Nostradamus (1998).
- [418] A. M. Taylor et A. M. Glover. *Studies in refractive index I and II*. J. Opt. Soc. Am., **23**: 206 (1933).
- [419] A. M. Taylor et D. A. Dufee. *Studies in refractive index III*. J. Opt. Soc. Am., **23**: 263 (1933).
- [420] A. M. Taylor et A. King. *Studies in refractive index IV*. J. Opt. Soc. Am., **23**: 308 (1933).
- [421] N. J. Harrick. *Internal Reflection Spectroscopy* (Wiley and Sons, 1967).
- [422] A. Hammiche, H. M. Pollock, M. Reading, M. Claybourn, P. H. Turner et K. Jewkes. *Photothermal FTIR spectroscopy: a step towards FTIR microscopy at a resolution better than the diffraction limit*. Appl. Spectrosc., **53**(7): 810 (1999).

- [423] A. Piednoir, C. Licoppe et F. Creuzet. *Imaging and local infrared spectroscopy with a near field optical microscope*. Opt. Commun., **129**: 414 (1996).
- [424] A. Piednoir. *Microscopie et spectroscopie locale dans le domaine infrarouge : étude et mise au point d'un microscope optique en champ proche*. Thèse de doctorat, Université Paris VI (1994).
- [425] D. T. Schaafsma, R. Mossadegh, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, J. M. Gilligan, N. H. Tolk, M. Luce, R. Generosi, P. Perfetti, A. Cricenti et G. Margaritondo. *Singlemode chalcogenide fiber infrared SNOM probes*. Ultramicroscopy, **77**(1–2): 77–81 (1999).
- [426] R. D. Schaller, C. Roth, D. H. Raullet et R. J. Saykally. *Near-field second harmonic imaging of granular membrane structures in natural killer cells*. J. Phys. Chem. B., **104**: 5217 (2000).
- [427] E. H. C. Parker, réd. *The technology and physics of molecular beam epitaxy* (Plenum Press, New York, the USA, 1985).
- [428] R. Flederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag et L. W. Malenkamp. *Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode*. Nature, **402**(6763): 787–790 (1999).
- [429] (1998). The National Technology Roadmap for Semiconductor Industry association.
- [430] S. Hosaka, S. Hosoki, T. Hasegawa, H. Koyanagi, T. Shintani et M. Miyamoto. *Fabrication of nanostructures using scanning probe microscopes*. J. Vac. Sci. Technol., **B13**: 2813–2818 (1995).
- [431] P. Vettinger, J. Brugger, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, W. Häberle, M. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer et G. Binnig. *Ultra-high density, high-data-rate NEMS-based AFM data storage system*. Microelectron. Eng., **46**(1–4): 11–17 (1999).
- [432] S. Y. Chou, P. R. Krauss et P. J. Renstrom. *Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers*. Appl. Phys. Lett., **76**(21): 3114–3116 (1995).
- [433] Y. Xia et G. M. Whitesides. *Soft lithography*. Angew. Chem. Int. Ed., **37**(5): 551–575 (1998).
- [434] J. L. Wilbur. *Self-assembly and self-assembled monolayers in micro- and nanofabrication*. Dans G. Timp, réd., *Nanotechnology*, pp. 331–369 (Springer-Verlag, New York, the USA, 1999).
- [435] J.-Y. Marzin, J.-M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier et G. Bastard. *Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs*. Phys. Rev. Lett., **73**(5): 716–719 (1994).
- [436] L. Brus. *Chemical approaches to semiconductor nanocrystals materials*. Dans G. Timp, réd., *Nanotechnology*, pp. 257–284 (Springer-Verlag, New York, the USA, 1999).
- [437] T. J. Deming, V. Conticello et D. Tirrell. *Biocatalytic synthesis of polymers of precisely defined structures*. Dans G. Timp, réd., *Nanotechnology*, pp. 371–402 (Springer-Verlag, New York, the USA, 1999).
- [438] H. W. C. Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents et C. Dekker. *Carbon nanotube intramolecular junctions*. Nature, **402**(6759): 273–276 (1999).
- [439] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett et J. M. Tour. *Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device*. Science, **286**(5444): 1550–1552 (1999).
- [440] F. Bassani, G. P. Parravicini et R. A. Ballinger. *Electronic states and optical transitions in solids* (Pergamon Press, Oxford, UK, 1975).
- [441] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (Edition de Physique, Les Ulis, France, 1987).
- [442] E. Burstein et G. Weisbuch, réds. *Confined electrons and photons*, tome 340 de NATO ASI Series (Plenum Press, 1995).
- [443] E. Yablonovitch. *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*. Phys. Rev. Lett., **58**(20): 2059–2062 (1987).
- [444] K. W. Böer. *Survey of semiconductor physics: electrons and other particles in bulk semiconductors* (Van Nostrand Reinhold, New York, the USA, 1990).
- [445] H. Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques* (Masson, Paris, France, 1987).
- [446] Y. Nagamune, H. Watabe, M. Nishioka et Y. Arakawa. *Observation of a single photoluminescence peak from a single quantum dot*. Appl. Phys. Lett., **67**(22): 3257–3259 (1995).

- [447] L. Landin, M. S. Miller, M.-E. Pistol, C. E. Pryor et L. Samuelson. *Optical studies of individual InAs quantum dots in GaAs: Few-particle effects*. Appl. Phys. Lett., **280**(5361): 262–264 (1998).
- [448] Y. Chen, G. Faini, H. Launois et J. Etrillard. *Fabrication of two-dimensional photonic lattices in GaAs: the regular graphite structures*. Superlattices & Microstruc., **22**(1): 109–113 (1997).
- [449] A. Blanco, E. Chomaski, S. Grabchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader et H. M. V. Driel. *Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres*. Nature, **405**: 437–440 (2000).
- [450] B. Koopmans, B. Richards, P. Santos, K. Eberl et M. Cardona. *In-plane optical anisotropy of GaAs/AlAs multiple quantum wells probed by microscopic reflectance difference spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., **69**(6): 782–785 (1996).
- [451] H. F. Hess, E. Betzig, T. D. Harris, L. N. Pfeiffer et K. W. West. *Near-field spectroscopy of the quantum constituents of a luminescent system*. Science, **264**: 1740–1745 (1994).
- [452] R. D. Grober, T. D. Harris, J. K. Trautman, E. Betzig, W. Wegscheider, L. Pfeiffer et K. West. *Optical spectroscopy of a GaAs/AlGaAs quantum wire structure using near-field scanning optical microscopy*. Appl. Phys. Lett., **64**(11): 1421–1423 (1994).
- [453] T. D. Harris, D. Gershoni, R. D. Grober, L. Pfeiffer, K. West et N. Chand. *Near-field optical spectroscopy of single quantum wires*. Appl. Phys. Lett., **68**(7): 988–991 (1996).
- [454] H. F. Ghaemi, B. B. Goldberg, C. Cates, P. D. Wang, C. M. S. Torres, M. Fritze et A. Nurmikko. *Spectroscopy of individual quantum structures with low-temperature near field optical microscopy*. Superlatt. & Microstruc., **17**(1): 15–18 (1995).
- [455] Y. Toda, M. Kourogi, M. Ohtsu, Y. Nagamune et Y. Arakawa. *Spatially and spectrally resolved imaging of GaAs quantum-dot structures using near-field optical technique*. Appl. Phys. Lett., **69**(6): 827–830 (1996).
- [456] F. Flack, N. Samarth, V. Nikitin, P. A. Crowell, J. Shi, J. Levy et D. D. Awschalom. *Near-field optical spectroscopy of localized excitons in strained CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B, **54**(24): 17312–17315 (1996).
- [457] K. Matsuda, T. Saiki, H. Saito et K. Nishi. *Room-temperature photoluminescence spectroscopy of self-assembled In_{0.5}Ga_{0.5}As single quantum dots by using highly sensitive near-field scanning optical microscope*. Appl. Phys. Lett., **76**(1): 73–76 (2000).
- [458] G. H. V. Rhodes, J. M. Pomeroy, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, K. J. Knopp et D. H. Christensen. *Pump intensity profiling of vertical-cavity surface-emitting lasers using near-field scanning optical microscopy*. Appl. Phys. Lett., **72**(15): 1811–1813 (1998).
- [459] M. J. Gregor, P. G. Blome, R. G. Ulbrich, P. Grossmann, S. Grosse, J. Feldmann, W. Stolz, E. O. Gobel, D. J. Arent, M. Bode, K. A. Bertness et J. M. Olson. *Near-field optical characterization of the photoluminescence from partially ordered (gain)P*. Appl. Phys. Lett., **67**(24): 3572–3574 (1995).
- [460] J. Liu, N. R. Perkins, M. N. Horton, J. M. Redwing, M. A. Tischler et T. F. Kuech. *A near-field scanning optical microscopy study of the photoluminescence from GaN films*. Appl. Phys. Lett., **69**(32): 3519–3521 (1996).
- [461] P. A. Crowell, D. K. Young, S. Keller, E. L. Hu et D. D. Awschalom. *Near-field scanning optical spectroscopy of an InGaN quantum well*. Appl. Phys. Lett., **72**(8): 927–929 (1998).
- [462] S. K. Buratto, J. W. P. Hsu, E. Betzig, J. K. Trautman, R. B. Bylisma, C. C. Bahr et M. J. Cadillo. *Near-field photoconductivity: Application to carrier transport in InGaAsP quantum well lasers*. Appl. Phys. Lett., **65**(21): 2654–2656 (1994).
- [463] S. K. Buratto, J. W. P. Hsu, J. K. Trautman, E. Betzig, R. B. Bylisma, C. C. Bahr et M. J. Cadillo. *Imaging InGaAsP quantum-well lasers using near-field scanning optical microscopy*. J. Appl. Phys., **76**: 7720 (1994).
- [464] B. B. Goldberg, M. S. Ünlü, W. D. Herzog, H. F. Ghaemi et E. Towe. *Near-field optical studies of semiconductor heterostructures and laser diodes*. IEEE - Quantum Electr., **1**: 1073–1081 (1995).
- [465] M. S. Ünlü, B. B. G. W. D. Herzog, D. Sun et E. Towe. *Near-field optical beam induced current measurement on heterostructures*. Appl. Phys. Lett., **67**(13): 1862–1864 (1995).
- [466] K. Karrai, G. Kolb, G. Abstreiter et A. Schmeller. *Optical near-field induced current microscopy*. Ultramicroscopy, **61**: 299–304 (1995).

- [467] S. Davy, M. Spajer, D. Courjon, C. Coluzza, R. Generosi, A. Cricenti, C. Barchesi, J. Almeida et G. Faini. *Near field imaging of the photocurrent on Au/GaAs interface with various wavelengths*. Dans S. Proc., réd., *Lasers and Optics in Manufacturing*, tome 3098, pp. 520–525 (Europto Symposium, Munich, Allemagne, 1997).
- [468] N. Saito, F. Sato, K. Takizawa, H. Okumura, T. Aida, T. Saiki et M. Ohtsu. *Spatially resolved detection of electroluminescence from lateral $p-n$ junctions on GaAs(111). a patterned substrate using near-field scanning optical microscope*. Jpn. J. Appl. Phys., **36**: L896–L898 (1997).
- [469] W. D. Herzog, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg et G. H. Rhodes. *Beam divergence and waist measurements of laser diodes by near-field scanning optical microscopy*. Appl. Phys. Lett., **70**(6): 688–690 (1997).
- [470] D. K. Young, M. P. Mack, A. C. Abare, M. Hansen, L. A. Coldren, S. P. Denbaars, E. L. Hu et D. D. Awschalom. *Near-field scanning optical microscopy of indium gallium nitride multiple-quantum-well laser diodes*. Appl. Phys. Lett., **74**(16): 2349–2351 (1999).
- [471] A. Partovi, D. Peale, M. Wuttig, C. A. Murray, G. Zydzik, L. Hopkins, K. Baldwin, W. S. Hobson, J. Wynn, J. Lopata, L. Dhar, R. Chichester et J. H.-J. Yeh. *High-power laser light source for near-field optics and its applications to high-density optical data storage*. Appl. Phys. Lett., **75**(11): 1515–1517 (1999).
- [472] R. Bachelot, G. Wurtz et P. Royer. *Erratum: An application of the apertureless scanning near-field optical microscopy: imaging a GaAlAs laser diode in operation*. Appl. Phys. Lett., **74**(9): 1347 (1999).
- [473] D. P. Tsai, H. E. Jackson, R. C. Reddick, S. H. Sharp et R. J. Warmack. *Photon scanning tunneling microscope study of optical waveguides*. Appl. Phys. Lett., **56**(16): 1515–1517 (1990).
- [474] R. S. Decca, H. D. Drew et K. L. Empson. *Investigation of the electric-field distribution at the wavelength aperture of a near-field scanning optical microscope*. Appl. Phys. Lett., **70**(15): 1932–1935 (1997).
- [475] D. P. Tsai, C. W. Yang, S.-Z. Lo et H. E. Jackson. *Imaging local index variations in an optical waveguide using a tapping-mode near-field scanning optical microscope*. Appl. Phys. Lett., **75**(8): 1039–1041 (1999).
- [476] A. Imhof, W. L. Vos, R. Sprik et A. Lagendijk. *Large dispersive effects near the band edges of photonic crystals*. Phys. Rev. Lett., **83**(15): 2942–2945 (1999).
- [477] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, T. Sato et S. Kawakami. *Photonic-crystal spot-size converter*. Appl. Phys. Lett., **76**(13): 268–271 (2000).
- [478] M. Tokushima, H. Kosaka, A. Tomita et H. Yamada. *Lightwave propagation through a 120° sharply bent single-line-defect photonic crystal waveguide*. Appl. Phys. Lett., **76**(8): 952–955 (2000).
- [479] E. du Trémolet de Lacheisserie, réd. *Magnétisme; I Fondements, II Matériaux et Applications*. Coll. Grenoble Sciences (Presses Universitaires de Grenoble, 1999).
- [480] A. K. Zvezdin et V. A. Kotov. *Studies in Condensed Matter physics*, chapitre Modern Magnetooptics and Magneto-optical Materials (Institute of Physics Publishing Ltd, 1997).
- [481] C.-Y. You et S.-C. Shin. *Generalized analytic formulae for magneto-optical Kerr effects*. J. Appl. Phys., **84**: 541 (1998).
- [482] D. V. Labeke, A. Vial et D. Barchiesi. *Near-field theoretical study of a magneto-optical grating*. Ultramicroscopy, **61**: 51–55 (1995).
- [483] Y. Souche, M. Schlenker et A. D. Santos. *Non-specular magneto-optical Kerr effect*. J. Magn. Magn. Mater., **140–144**: 2179 (1995).
- [484] D. V. Labeke, A. Vial, V. A. Novosad, Y. Souche, M. Schlenker et A.-D. D. Santos. *Diffraction of light by a corrugated magnetic grating: experimental results and calculation using a perturbation approximation to the Rayleigh method*. Optics Commun., **124**: 519–528 (1996).
- [485] V. Kosobukin. *Theory of the magneto-optic Kerr effect in the near field*. Dans A. M. Paesler et J. P. Moyer, réds., *Near-Field Optics*, tome 2535, p. 9 (Proc. SPIE, 1995).
- [486] T. J. Silva et S. Schultz. *A scanning near-field optical microscope for the imaging of magnetic domains in reflection*. Rev. Sci. Instrum., **67**: 715 (1996).
- [487] P. Bertrand. *Microscopie optique en champ proche. Réponse optique à l'échelle submicronique*. Thèse de doctorat, École Polytechnique, Paris, France (1999).

- [488] E. Betzig, J. K. Trautman, J. S. Weiner, T. D. Harris et R. Wolfe. *Polarization contrast in near-field scanning optical microscopy*. Appl. Opt., **31**(22): 4563–4568 (1992).
- [489] U. Hartmann. *High resolution magnetic imaging based on scanning probe techniques*. J. Magn. Magn. Mater., **157-158**: 545 (1996).
- [490] G. Eggers, A. Rosenberg, N. Held, A. Münnemann, G. Güntherodt et P. Fumagalli. *Scanning near-field magneto-optic microscopy: quantitative measurements of local Faraday effects*. Surface and Interface analysis, **25**: 483 (1997).
- [491] T. Lacoste, T. Huser et H. Heinzelmann. *Faraday-Rotation imaging by near-field optical microscopy*. Z. Phys. B, **104**: 183 (1997).
- [492] E. Betzig, J. K. Trautman, R. Wolfe, E. M. Gyorgy, P. L. Finn, M. H. Kryder et C. H. Chang. *Near-field magneto-optics and high density data storage*. Appl. Phys. Lett., **61**: 142 (1992).
- [493] C. Durkan, I. V. Shvets et J. C. Lodder. *Observation of magnetic domains using a reflection-mode scanning near-field optical microscope*. Appl. Phys. Lett., **70**(10): 1323–1325 (1997).
- [494] V. Kottler, N. Essaidi, N. Ronarch, C. Chappert et Y. Chen. *Dichroic imaging of magnetic domains with a scanning near-field optical microscope*. J. Magn. Magn. Mater., **165**: 398 (1997).
- [495] M. W. J. Prins, M. C. M. M. van der Wielen, D. L. Abraham, H. van Kempen et H. W. van Kesteren. *Magneto-optical Faraday effect probed in a scanning tunneling microscope*. IEEE Trans. Magn., **30**: 4491 (1994).
- [496] M. W. Prins, Groeneveld, D. L. Abraham et H. Van Kempen. *Near-field magneto-optical imaging in scanning tunneling microscopy*. Appl. Phys. Lett., **66**(9): 1141–1143 (1995).
- [497] R. Bruns et H. Raether. *Plasma resonance radiation from non radiative plasmons*. Zeitschrift für Physik, **237**: 98–106 (1970).
- [498] N. Richard, A. Dereux, T. David, E. Bourillot, J. P. Goudonnet, F. Scheurer, E. Beaurepaire et G. Garreau. *Magneto-optical effects in multilayers illuminated by total internal reflection*. Phys. Rev. B, **59**: 5936–5944 (1999).
- [499] T. J. Silva et A. B. Kos. *Dependence of contrast on probe/sample spacing with the magneto-optic Kerr effect scanning near-field optical microscope*. Dans *Near-Field Optics*, tome 2535, p. 2 (SPIE Proc., 1995).
- [500] B. D. Terris, H. J. Mamin et D. Rugar. *Near-field optical data storage*. Appl. Phys. Lett., **68**(2): 141–143 (1996).
- [501] S. M. Mansfield et G. S. Kino. *Solid immersion microscope*. Appl. Phys. Lett., **57**(24): 2615–2616 (1990).
- [502] A. Chekanov, M. Birukawa, Y. Itoh et T. Suzuki. *A high numerical aperture solid immersion lens magneto-optical recording system*. IEEE Trans. on Magnetics, **35**: 3100 (1999).
- [503] Y. Souche, M. Schlenker, R. Raphel et L. Alvarez-Prado. *Near-field optics and magnetism*. Dans F. P. Missell, réd., *Magnetism, Magnetic Materials and Their Applications; Materials Science Forum*, tome 302–303, pp. 105–114 (Trans. Tech. Publications Ltd., 1999).
- [504] S. Heinze, M. Bode, A. Kubetzka, O. Pietzsch, X. Nie, S. Blügel et R. Wiesendanger. *Real-space imaging of two-dimensional antiferromagnetism on the atomic scale*. Science, **288**: 1805–1808 (2000).
- [505] S. Amelinckx, D. V. Dick, J. V. Landuyt et G. V. Tendeloo, réds. *Handbook of Microscopy*, tome 1. Methods (VCH Science for the future, Weinheim, 1996).
- [506] E. D. Dahlberg et R. Proksch. *Magnetic microscopies: the new additions*. J. Magn. Magn. Mater., **200**: 720 (1999).
- [507] C. Colton, réd. *Procedures in Scanning Probe Microscopies* (Wiley & Sons, New York, the USA, 1998). Ce cours propose une description des méthodes lithographiques STM et AFM.
- [508] S. Allen, réd. *Photopolymerisation and photoimaging science and technology* (Elsevier Applied Science, London, UK, 1989).
- [509] O. J. F. Martin et C. Girard. *Controlling and tuning strong optical field gradients at the local probe microscope tip apex*. Appl. Phys. Lett., **70**: 705–707 (1997).
- [510] A. V. Bragas et O. E. Martinez. *Field-enhanced scanning optical microscope*. Opt. Lett., **25**: 631 (2000).

- [511] E. Durant. *Électrostatique* (Masson & Cie, Paris, France, 1966).
- [512] G. Krausch, S. Wegscheider, A. Kirsch, H. Bielefeldt, J. C. Meiners et J. Mlynek. *Near field microscopy and lithography with uncoated fiber tips: a comparison*. Optics Commun., **119**: 283–288 (1995).
- [513] A. Naber, H. Kock et H. Fuchs. *High-resolution lithography with near-field optical microscopy*. Scanning, **18**: 567–571 (1996).
- [514] J. A. Rogers, A. Dodabalapur, L. Bao et H. E. Katz. *Low-voltage 0.1 mm organic transistors and complementary inverter circuits fabricated with a low-cost form of near-field photolithography*. Appl. Phys. Lett., **75**: 1010–1012 (1999).
- [515] J. Aizenberg. *Imaging profiles of light in the near-field: applications to phase-shift photolithography*. Appl. Optics, **37**: 2145–2152 (1998).
- [516] L. P. Ghislain, V. B. Elings, K. B. Crozier, S. R. Manalis, S. C. Minne, K. Wilder, G. S. Kino et C. F. Quate. *Near-field photolithography with a solid immersion lens*. Appl. Phys. Lett., **74**: 501–503 (1999).
- [517] A. Castiaux, C. Girard, M. Spajer et S. Davy. *Near-field optical effects inside a photosensitive sample coupled with a SNOM tip*. Ultramicroscopy, **71**: 49–58 (1998).
- [518] S. Davy et M. Spajer. *Near field optics: snapshot of the field emitted by a nanosource using photosensitive polymer*. Appl. Phys. Lett., **69**: 3306–3308 (1996).
- [519] S. Bozhevolnyi. *Topographical artifacts and optical resolution in near-field optical microscopy*. J. Opt. Soc. Am. B, **14**(9): 2254–2259 (1997).
- [520] I. I. Smolyaninov, D. L. Mazzoni et C. C. Davis. *Near-field direct-write ultraviolet lithography and shear force microscopic studies of the lithographic process*. Appl. Phys. Lett., **67**: 3859–3861 (1995).
- [521] C. Ecoffet, A. Espanet et D. J. Lounnot. *Photopolymerisation by evanescent wave: A new method to obtain nanoparticles*. Adv. Mater., **10**: 411–415 (1998).
- [522] A. Espanet, C. Ecoffet et D. J. Lounnot. *Photopolymerization by evanescent waves. II. Revealing dramatic inhibiting effects of oxygen at submicrometer scale*. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., **37**(13): 2075–2085 (1999).
- [523] G. Wastiaux. *La microscopie optique moderne* (Lavoisier, Paris, France, 1994).
- [524] Y. Chen, F. Carsenac, C. Ecoffet, D. J. Lounnot et H. Launois. *Mold-assisted near-field optical lithography*. Microelec. Engin., **46**: 69–72 (1999).
- [525] S. Madsen, M. Müllenbom, K. Birkelund et F. Grey. *Optical near-field lithography on hydrogen-passivated silicon surfaces*. Appl. Phys. Lett., **69**: 544–546 (1996).
- [526] M. K. Herndon, R. T. Collins, R. E. Hollingsworth, P. R. Larson et M. B. Johnson. *Near-field scanning optical nanolithography using amorphous silicon photoresists*. Appl. Phys. Lett., **74**: 141–143 (1999).
- [527] R. Huber, M. Koch et J. Feldman. *Laser induced expansion of a scanning tunneling microscope tip measured with an atomic force microscope tip*. Appl. Phys. Lett., **68**: 868–870 (1996).
- [528] K. Lieberman, Y. Shani, I. Melnik, S. Yoffe et Y. Sharon. *Near-field optical photomask repair with a femtosecond laser*. J. Microscopy, **194**: 537–541 (1999).
- [529] G. Kaupp et A. Herrmann. *Positive submicron lithography using uncoated or far-field apertured SNOM tips on organic crystals*. Ultramicroscopy, **71**: 383–388 (1998).
- [530] D. Zeisel, S. Nettesheim, B. Dutoit et R. Zenobi. *Pulsed laser-induced desorption and optical imaging on a nanometer scale with scanning near-field microscopy using chemically etched fiber tips*. Appl. Phys. Lett., **68**(18): 2491–2492 (1996).
- [531] T. Shintani, K. Nakamura, S. Hosaka, A. Hirotsune, M. Terao, R. Imura, K. Fujita, M. Yoshida et S. Kämmer. *Phase change writing in a GeSbTe film with scanning near-field optical microscope*. Ultramicroscopy, **61**: 285–289 (1995).
- [532] S. Hosaka, T. Shintani, M. Miyamoto, A. Kikukawa, A. Hirotsune, M. Terao, M. Yoshida, K. Fujita et S. Kämmer. *Phase change optical recording using a scanning near-field optical microscope*. J. Appl. Phys., **79**(10): 8082–8086 (1996).
- [533] R. Kim, J.-H. Park et W. Jhe. *Near-field optical recording by reflection-mode near-field scanning optical microscope: Submicron-sized marks and their thermodynamic stability*. Jpn. J. Appl. Phys., **39**: 984–985 (2000).

- [534] J. P. Moyer, K. Walzer et M. Hietschold. *Modification of the optical properties of liquid crystals using near-field scanning optical microscopy*. Appl. Phys. Lett., **67**: 2129–2131 (1995).
- [535] S. Jiang, J. Ichihashi, H. Monobe et M. Fujihira. *Highly localized photochemical processes in LB films of photochromic material by using a photon scanning tunneling microscope*. Optics Commun., **106**(4,5,6): 173–177 (1994).
- [536] M. Hamano et M. Irie. *Rewritable near-field optical recording on photochromic thin films*. Jpn. J. Appl. Phys., **35**: 1764–1767 (1996).
- [537] J. Massanell, N. García, A. Correia, A. Zlatkin et M. Sharonov. *Writing on nanolines on a ferroelectric surface with a scanning near-field optical microscope*. Dans M. Nieto-Vesperinas et N. García, réds., *Optics at the nanometer scale*, pp. 181–190 (1996).
- [538] C. Kittel. *Physique de l'état solide* (Bordas, Paris, France, 1983). Chap. 13.